

SÉRIE N° 758.

N° D'ORDRE :

1534.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Victor VOLMAR,

Ingénieur-Chimiste,

Pharmacien lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris,

Interne des Hôpitaux,

Préparateur à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES CORPS A FONCTION CÉTONIQUE DANS LA
SÉRIE NAPHTALÉNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 Décembre 1913, devant la Commission d'Examens.

MM. HALLER,

Président.

COTTON,

Examineurs.

BLAISE,

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1913

SÉRIE N° 758.

N° D'ORDRE :

1534.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Victor VOLMAR,

Ingénieur-Chimiste,

Pharmacien lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris,

Interne des Hôpitaux,

Préparateur à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES CORPS A FONCTION CÉTONIQUE DANS LA
SÉRIE NAPHTALÉNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 Décembre 1913, devant la Commission d'Examens.



MM. HALLER,

COTTON,

BLAISE,

Président.

Examineurs.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen P. APPELL, *Professeur*. Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Doyen honoraire..... G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { Ch. WOLF.
J. RIBAN.

LIPPMANN	Physique.
BOUTY	Physique.
BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabilités.
PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
Gaston BONNIER...	Botanique.
DASTRE	Physiologie.
KÖNIGS	Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN	Géographie physique.
GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER	Chimie organique.
JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET	Physique. —
WALLERANT	Minéralogie.
ANDOYER	Astronomie.
PAINLEVÉ	Mécanique rationnelle.
HAUG	Géologie.
<i>Professeurs</i> HOUSSAY	Zoologie.
H. LE CHATELIER...	Chimie.
Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
G. URBAIN	Chimie.
Émile BOREL	Théorie des fonctions.
MARCHIS	Aviation.
Jean PERRIN	Chimie physique.
G. PRUVOT	Zoologie anatomie, physiologie comparée.
MATRUCHOT	Botanique.
ABRAHAM	Physique.
CARTAN	Calcul différentiel et calcul intégral.
Cl. GUICHARD	Mathématiques générales.
MOLLIARD	Physiologie végétale.
N.	Application de l'analyse à la géométrie.
N.	Histologie.

<i>Professeurs adjoints</i> ...	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Secrétaire D. TOMBECK.

A MON VÉNÉRÉ MAÎTRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Hommage de profonde reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE,

A MON PÈRE.

Hommage de respectueuse affection.

A MONSIEUR A. VILLIERS,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

A MES MAÎTRES DANS LES HOPITAUX :

MONSIEUR E. BOURQUELOT,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
PHARMACIEN DE L'HOPITAL LAENNEC,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

MONSIEUR H. COUSIN,

CHEF DES TRAVAUX A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
PHARMACIEN DE L'HOPITAL COCHIN.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

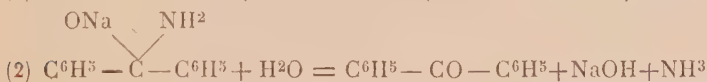
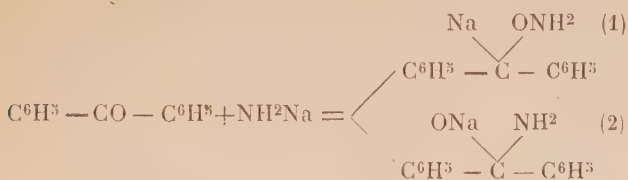
https://archive.org/details/IA41551424_0036

PREMIÈRE THÈSE.

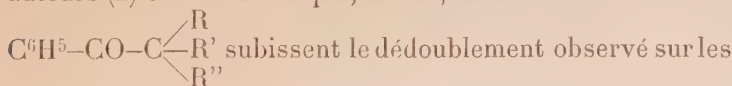
Sur quelques corps à fonction cétonique
dans la série naphthalénique.

INTRODUCTION.

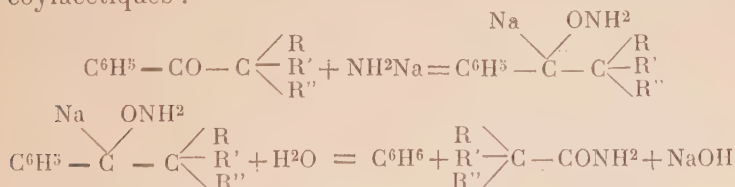
MM. HALLER et BAUER (1), en faisant réagir l'amidure de sodium sur les cétones aromatiques du type $\text{C}^6\text{H}_5\text{--CO--C}^6\text{H}_5$, ont obtenu des produits d'addition avec NH^2Na , ou de dédoublement, suivant l'une des deux équations :



En appliquant cette réaction aux arylalcoylcétones, ces auteurs (2) ont constaté que, seules, les cétones de la forme



diarylcétones ; on obtient du benzène et des amides tri-alcoylacétiques :



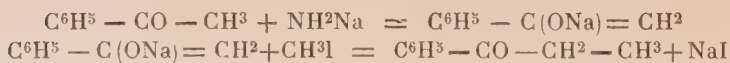
(1) HALLER et BAUER. — *C. R.*, t. CXLVII, p. 824.

(2) — — — *C. R.*, t. CXLVIII, p. 127.

La méthode indiquée par NEF (1), pour l'obtention de la triméthylacétophénone $C^6H^5-CO-C \begin{matrix} \swarrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$, ne donnant pas de

résultats satisfaisants pour la préparation des homologues supérieurs, MM. HALLER et BAUER ont utilisé, pour obtenir toute une série de trialcylacétophénone, la méthode préconisée par l'un d'eux (2) pour alcoyler certaines cétones cycliques comme le camphre, la menthone, la thuyone, et employée plus tard par CLAISEN (3) pour préparer la monoéthylacétophénone et la monobenzylacétophénone.

Ces auteurs ont constaté que l'acétophénone et ses homologues, traitées, au sein du benzène, par l'amidure de sodium, donnent des dérivés sodés susceptibles de réagir par double décomposition sur les iodures, bromures de méthyle, d'éthyle et de propyle, ainsi que sur le chlorure de benzyle.



En utilisant cette réaction, MM. HALLER et BAUER (4) ont pu remplacer successivement un, deux, trois atones d'hydrogène par un, deux, trois résidus alcooliques, et obtenu ainsi, avec de bons rendements, des monoalcylacétophénone, des dialcylacétophénone et trialcylacétophénone.

Plus récemment, ces mêmes auteurs (5), en faisant réagir sur les acétophénone sodées des chlorures d'acides et des éthers halogénés, ont obtenu des dicétones aroma-

(1) NEF. — *Ann. de Chimie et Pharm.*, t. CCCX, p. 316.

(2) HALLER. — *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 1139 et t. CXL, p. 1625 (1904).

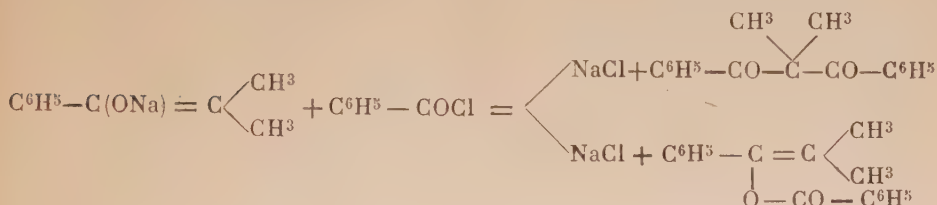
(3) CLAISEN. — *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. XXXVIII, p. 697 (1905).

(4) HALLER et BAUER. — *C. R.*, t. CXLVIII, p. 70.

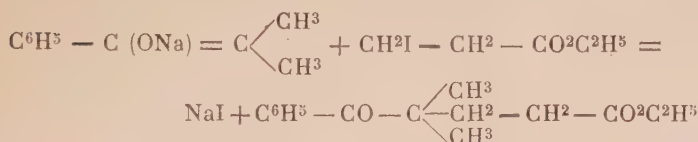
(5) HALLER et BAUER. — *C. R.*, 1911 t. I, p. 551 et t. II, p. 145.

tiques et des éthers cétoniques, accompagnés dans certains cas de la forme énolique correspondante :

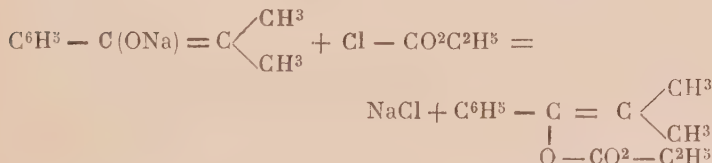
1°. — Avec le chlorure de benzoyle :



2°. — Avec l'éther β iodopropionique :



3°. — Avec l'éther chlorocarbonique :



Nous nous sommes proposé, dans ces recherches sur les alcoynaphtylcétones, d'appliquer les réactions de MM. HALLER et BAUER aux acétylnaphtalines et à leurs homologues. Nous y avons été amené par le nombre restreint des cétones de cette série qui avaient été obtenues, jusqu'à ce jour, à l'état de pureté.

M. Roux (1), le premier, avait obtenu la méthyl-naphtylcétone $\text{C}^{10}\text{H}^7-\text{CO}-\text{CH}^3$, mélangée à son isomère β , en faisant réagir, sur la naphtaline, le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique, en présence du chlorure d'aluminium anhydre.

(1) ROUX. — *Ann. de Ph. et Ch.*, 6^e série, t. XII, p. 289.

MM. PAMPEL et SCHMIDT (1) obtinrent, par cette même méthode, une cétone qu'ils prirent pour l'isomère α , mais qui, en réalité, renfermait encore de l'isomère β ; son oxime fondait à 101.

MM. CLAUS et FEIST (2) affirmèrent que, dans l'action du chlorure d'acétyle sur la naphthaline, en présence du chlorure d'aluminium anhydre, il ne se produit que l'isomère α , qu'ils décrivaient comme fusible à 42.

MM. CLAUS et TERSTEGEN (3) montrèrent ensuite que, dans l'action à chaud du chlorure d'acétyle sur la naphthaline, en présence du chlorure d'aluminium, il se forme surtout l'isomère α , liquide, dont l'oxime fond à 114. A froid, on obtient surtout l'isomère β , fusible à 51,5-52.

Enfin, M. ROUSSET (4) a préparé, par la méthode de FRIÉDEL et CRAFTS, non seulement les méthylnaphtylcétones α et β , mais aussi quelques-uns de leurs homologues. Dans tous les cas, il a obtenu un mélange des deux isomères α et β , qu'il est arrivé à séparer, en utilisant la propriété de certaines de ces cétones de donner des picrates cristallisés et peu solubles dans l'alcool. Il a pu ainsi obtenir à l'état de pureté :

Les méthylnaphtylcétones $C^{10}H^7 - CO - CH^3$.

Les éthylnaphtylcétones $C^{10}H^7 - CO - C^2H^5$.

Les propylnaphtylcétones $C^{10}H^7 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^3$.

Les isopropylnaphtylcétones $C^{10}H^7 - CO - CH \begin{cases} CH^3. \\ CH^3. \end{cases}$

Les isobutylnaphtylcétones $C^{10}H^7 - CO - C^4H^9$.

Dans tous les cas, sauf dans celui des méthylnaphtylcétones, le rendement a été bon; les deux isomères α et β se forment toujours dans des proportions à peu près identi-

(1) PAMPEL et SCHMIDT. — *Ber.*, XIX, p. 2898.

(2) CLAUS et FEIST. — *Ber.*, XIX, p. 3180.

(3) CLAUS et TERSTEGEN. — *Jour. für. Prakt. Chemie*, t. CL, p. 317.

(4) ROUSSET. — *Ann. Phys. et Chimie*, 3^e série, t. XV, p. 58 et t. XVII, p. 313.

ques ; seule l'isopropyl-naphtylcétone β n'a pu être obtenue qu'à l'état de trace.

Comme point de départ à nos recherches, nous avons indiqué une méthode de préparation des acétylnaphtalines et de leurs homologues, par action des α et β naphtylbromures de magnésium sur les chlorures d'acides, à basse température. Nous avons ainsi obtenu séparément chacun des deux isomères α et β .

Dans la deuxième et la troisième partie de ce travail, nous avons étudié l'action de l'amidure de sodium sur les acétylnaphtalines et leurs dérivés mono et dialcoylés. Nous avons condensé les dérivés sodés ainsi obtenus avec quelques iodures alcooliques, et nous avons obtenu toute une série de monoalcoylacétonaphtones, dialcoylacétonaphtones et trialcoylacétonaphtones α et β .

Dans la quatrième partie de ce travail, nous avons étudié l'action de l'amidure de sodium sur les trialcoylacé-

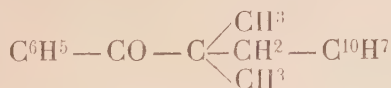
tonaphtones $C^{10}H^7-CO-C \begin{smallmatrix} \nearrow R \\ \searrow R' \\ \swarrow R'' \end{smallmatrix}$ et nous nous sommes pro-

posé d'examiner quelle pouvait être, dans les cétones de ce type, l'influence sur le sens de la coupure de la position

en α ou en β du groupe fonctionnel $-CO-C \begin{smallmatrix} \nearrow R \\ \searrow R' \\ \swarrow R'' \end{smallmatrix}$ sur le

noyau naphtalénique. Mme RAMART-LUCAS (1) avait, en effet, constaté que, sous l'action de l'amidure de sodium, la phénylnaphtylcétone β $C^{10}H^7-CO-C^6H^5$ se dédoublait en amide naphtoïque et benzène, tandis que l'isomère α se coupait en sens inverse.

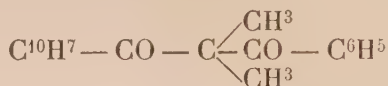
Dans la cinquième partie, nous avons décrit les benzoyls 1. Diméthyl 1. 1. naphtyl 2. Ethane



(1) Mme RAMART-LUCAS.— *Ann. de Ph. et de Ch.*, 8^e série, XVII, p. 137

et nous avons étudié l'action de l'amidure de sodium sur ces cétones dans lesquelles un des résidus alcooliques a un poids moléculaire très élevé par rapport à celui du résidu arylé correspondant.

Dans la sixième partie, nous avons cherché à condenser avec les isopropylnaphtylcétones sodées quelques éthers halogénés et le chlorure de benzoyle et nous avons décrit les diméthylnaphtoylacétophénones



Enfin, dans une dernière partie, nous avons fait réagir les butyl(tert.)naphtylcétones sur quelques combinaisons organo-magnésiennes et nous avons cherché à isoler les alcools tertiaires que la théorie nous permettait de prévoir. M. GRIGNARD (1) avait, en effet, montré que l'acétylnaphtaline α $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CO} - \text{CH}^3$ donne, avec le méthyl-

iodure de magnésium, l'alcool $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{C}(\text{OH}) \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{CH}^3 \end{array}$, susceptible de se déshydrater avec formation du carbure éthylénique correspondant, tandis que la β acétylnaphtaline donne directement le carbure $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{C} - \text{CH}^3$, les β



carbinols tertiaires n'étant pas stables dans les conditions de l'expérience.

Avant d'exposer en détail les résultats de ces recherches, qu'il nous soit permis d'adresser à notre vénéré maître M. le professeur HALLER, membre de l'Institut, qui nous a inspiré le sujet de ce travail, l'expression de notre plus respectueuse reconnaissance, pour les conseils théoriques et techniques, qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de son exécution, et pour les savantes directions qu'il

(2) GRIGNARD.— *Bull. Soc. Ch.*, 3^e série, t. XXV, p. 497.

nous a journellement données, et grâce auxquelles nous avons pu mener à bonne fin cette étude.

Nous témoignerons également ici notre profonde gratitude à tous ceux qui, pendant la durée de ces travaux, ne nous ont ménagé ni les encouragements, ni les conseils, à M. A. VILLIERS, professeur de Chimie analytique, à l'Ecole Supérieure de Pharmacie, à nos maîtres dans les hôpitaux, M. E. BOURQUELOT, professeur à l'Ecole Supérieure de Pharmacie, Pharmacien de l'Hôpital Laënnec, membre de l'Académie de Médecine, et M. H. COUSIN, chef des travaux à l'Ecole Supérieure de Pharmacie, Pharmacien de l'Hôpital Cochin, ainsi qu'à M. E. BAUER, Préparateur de Chimie organique à la Sorbonne.

PREMIÈRE PARTIE.

Préparation des méthylnaphtylcétones α et β .

MM. ROUX (1), PAMPEL et SCHMIDT (1), CLAUS et TERSTEGEN (1), et plus récemment M. ROUSSET (1) ont obtenu ces cétones $C^{10}H^7 - CO - CH^3$ et leurs homologues par action du chlorure d'acétyle sur la naphthaline en présence du chlorure d'aluminium anhydre. Nous nous étions proposé de préparer par ce procédé les acétylnaphtalines qui nous étaient nécessaires comme matières premières ; malheureusement cette méthode, ainsi que l'avait déjà remarqué ROUSSET, ne donne avec le chlorure d'acétyle que des rendements faibles, ne dépassant guère 23 à 25 % ; de plus on obtient, comme produit brut de la réaction, un goudron brun, visqueux, très épais, distillant très péniblement, même dans un bon vide (11 mm.). Après le départ des acétylnaphtalines, il reste dans le ballon une abondante résine noire, indistillable, et si on essaye de pousser plus loin la distillation, il se produit une décomposition brusque, souvent accompagnée de la rupture du ballon.

Essai au sein du benzène. -- En présence de ces résultats défectueux, nous avons cherché à modifier le

(1) Loc. cit.

mode opératoire et à remplacer le sulfure de carbone par le benzène d'un maniement beaucoup plus commode.

Nous avons placé dans un ballon 80 gr. de benzène pur et 40 gr. de chlorure d'aluminium anhydre ; le ballon étant refroidi énergiquement, nous avons fait tomber goutte à goutte 20 gr. de chlorure d'acétyle ; nous avons abandonné le mélange à lui-même pendant six heures, tant qu'il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique ; il s'est formé ainsi le produit intermédiaire $C^6H^5 - CO - CH^3$, $AlCl^3$, susceptible de donner, par action ultérieure de l'eau, de l'acétophénone. Nous avons ensuite ajouté peu à peu, en agitant, une solution benzénique saturée contenant 30 gr. de naphthaline, et nous avons chauffé trois heures au bain-marie ; après refroidissement, le produit brun-rouge obtenu a été décomposé par l'eau, et l'opération a été terminée comme dans la méthode de ROUSSET. Après rectification, nous avons recueilli :

1°. Une grande quantité de naphthaline, mélangée à une certaine proportion d'acétophénone, mélange que nous n'avons pu séparer, par suite du voisinage des points d'ébullition.

2°. 9 gr. du mélange des méthylnaphtylcétones ; le rendement est donc de 21 % ; après traitement à l'acide picrique et décomposition des picrates, nous avons obtenu

8 gr. de méthylnaphtylcétone α , et quelques décigrammes de l'isomère β .

Cette méthode n'a sur celle de ROUSSET qu'un seul avantage, celui de fournir un produit brut moins résineux, plus facile à distiller, mais le rendement n'est pas plus élevé.

Essai par la méthode de Hamonet. — Nous avons ensuite essayé de remplacer le chlorure d'aluminium par le chlorure ferrique, ainsi que l'ont indiqué HAMONET (1)

(1) J. HAMONET. — Bull. Soc. Chim. 2^e série t. L. p. 355.

et plus récemment NENCKI et STÖBER (1) pour la préparation de l'acétophénone.

Nous avons obtenu ainsi un goudron aussi épais que dans la méthode de ROUSSET et qui, par distillation sous pression très réduite, nous a donné, à côté d'une forte proportion de naphthaline, de la méthyl-naphtylcétone β à peu près pure, mais avec un rendement qui n'a pas dépassé 15 0/0.

Tous les essais faits par la méthode Friedel et Crafts, ou celle de HAMONET, avec différentes variantes, ne nous ont donné que des rendements inférieurs à 30 0/0. Nous avons également essayé de préparer, par la méthode de ROUSSET, les éthylnaphtylcétones $C^{10}H^7 - CO - C^2H^5$ et les isopropyl-naphtylcétones $C^{10}H^7 - CO - CH \begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$.

Dans ce dernier cas, nous n'avons pu obtenir qu'en très faible quantité l'isomère β , à l'état pur.

En présence de ces résultats défectueux, nous avons cherché à préparer les alcoyl-naphtylcétones par une méthode basée sur un principe tout-à-fait différent et permettant d'obtenir isolément chacun des deux isomères, sans être obligé de les séparer par la méthode des picrates, et nous nous sommes adressé, comme point de départ, aux naphtylbromures de magnésium.

(1) NENCKI et STÖBER.— Ber. XXX, p. 1769.

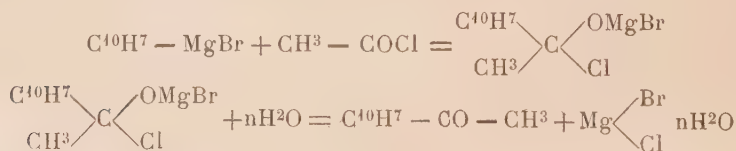
I. — Préparation de la méthylnaphtylcétone α au moyen du naphtylbromure de magnésium.

On sait que, en faisant réagir, à très basse température, les chlorures et anhydrides d'acides sur les composés organomagnésiens, M. FOURNIER (1) a obtenu des cétones et non des alcools tertiaires.

M. ACREE (2), en s'inspirant de cette réaction, a préparé l' α naphtylbromure de magnésium et l'a fait réagir sur le chlorure de benzoyle ; au lieu du carbure que la théorie permettait de prévoir, il a obtenu l' α naphtylphénylcétone fondant à 73-75.

Enfin, au cours de nos recherches, MM. DARZENS et ROST (3) ont également préparé quelques cétones hydroaromatiques par action des chlorures d'acides sur les dérivés organomagnésiens.

En nous inspirant de ces travaux, nous avons préparé la méthylnaphtylcétone α par action du chlorure d'acétyle sur le naphtylbromure de magnésium α :



a) Préparation de l' α naphtylbromure de magnésium.
— Nous avons dissous, ainsi que l'a indiqué ACREE (1),

(1) FOURNIER. — Ber., t. XXXI, p. 483 et XXXV p. 19.

(2) ACREE. — Ber., t. XXXVII, p. 625.

(3) DARZENS et ROST. — C. R. 1911, 23 octobre.

20 gr. de naphthaline monobromée α , obtenue par la bromuration directe de la naphthaline par la méthode de GLASER(1), dans 30 gr. d'éther anhydre, et nous avons ajouté 2 gr. 5 de magnésium en rubans, en ayant soin d'amorcer la réaction par addition de quelques gouttes d'iodure de méthyle, puis nous avons chauffé le mélange une heure et demie au bain-marie. Le métal s'est dissous complètement et rapidement, et par refroidissement le dérivé magnésien s'est séparé en beaux cristaux ; le rendement a été presque quantitatif.

b) Action du Chlorure d'Acétyle ou le naphtylbromure de magnésium α .

Après de nombreux essais, faits dans des conditions différentes, nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant, qui nous a donné le meilleur rendement :

Nous avons placé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et maintenu à 0°, 10 gr. de chlorure d'acétyle dilué dans 20 gr. d'éther anhydre, puis nous avons fait tomber goutte à goutte, au moyen d'un tube à brome, la solution étherée du dérivé magnésien ; la réaction a été violente et il a fallu refroidir énergiquement pour éviter que l'éther et le chlorure d'acétyle ne fussent volatisés. Il s'est formé une émulsion blanchâtre et bientôt il s'est séparé un liquide brun huileux.

Pour achever la réaction, nous avons chauffé une 1/2 heure au bain-marie, après addition de tout le dérivé magnésien. Le contenu du ballon a été ensuite versé dans de l'eau glacée contenant 1 0/0 d'acide sulfurique, en agitant jusqu'à dissolution de toute la magnésie formée. La solution étherée a été lavée, séchée, évaporée, et le résidu, distillé sous pression réduite ; nous avons ainsi recueilli,

(1) GLASER. — Lieb. Ann., t. CXXXV, p. 41.

à coté d'une certaine quantité de naphthaline, 9 gr. de méthylnaphtylcétone α . bouillant à 175-177, sous 19 mm. et donnant un picrate fondant à 116. Le rendement a été de 53 %.

3 gr. de cette cétone ont été traités par la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de soude, et nous avons obtenu 3 gr.,5 d'une oxime en aiguilles blanches, fondant à 135.

Notre cétone est donc bien identique à celle préparée par ROUSSET au moyen de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS.

Nous avons eu l'occasion de refaire plusieurs fois cette opération, et nous avons toujours obtenu un rendement variant entre 51 et 54 %.

c) Préparation de l'éthylnaphtylcétone α $C^{10}H^7-CO-C^2H^3$
et de l'Isopropylnaphtylcétone α $C^{10}H^7-CO-CH \begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$

Nous avons essayé de préparer ces deux cétones, homologues de la méthylnaphtylcétone α , par action de l' α naphtylbromure de magnésium sur les chlorures de propionyle et d'isobutyryle. La réaction a été aussi vive que dans le cas du chlorure d'acétyle, et nous avons constaté qu'au fur et à mesure que le point d'ébullition du chlorure d'acide employé s'élevait, le rendement augmentait. Avec le chlorure de propionyle, le rendement a été de 58 % et avec le chlorure d'isobutyryle de 66 %.

La méthode d'ACREE, précédemment décrite, est donc susceptible d'être généralisée dans la série naphthalénique.

II. Préparation de la β méthylnaphtylcétone au moyen du β naphtylbromure de magnésium.

Nous avons appliqué ici la méthode indiquée précédemment à propos de la méthylnaphtylcétone α .

a) Préparation du β naphtylbromure de magnésium.

Nous avons obtenu avec de bons rendements la β bromonaphtaline par la méthode de SANDMEYER, en décomposant le chlorure de diazonaphtaline par le bromure cuivreux, en solution dans le bromure de potassium. Elle se présente sous la forme de paillettes cristallines fondant à 58-59.

20 gr. de ce dérivé bromé ont été dissous dans 60 gr. d'éther anhydre et la solution a été chauffée avec 2 gr.,5 de magnésium en rubans; mais quelles qu'aient été les conditions de l'expérience, la réaction ne s'est jamais produite, le magnésium est resté inaltéré.

Nous inspirant alors des travaux de M. A. BÄYER (1), nous avons remplacé le magnésium ordinaire par un magnésium activé, ayant fixé environ 50 % de son poids d'iode et obtenu en faisant tomber par petites portions 5 gr. d'iode en paillettes sur 10 gr. de magnésium en menus fragments, chauffé à une température notablement inférieure à son point de fusion.

3 gr. de ce magnésium activé ont été placés au sein d'une solution de 20 gr. de naphthaline β bromée dans 80 gr. d'éther anhydre et le mélange a été chauffé deux heures au bain-

(1) BÄYER. — Ber., t. XXXVIII, p. 2759.

marie. Sa réaction, lente à froid, est devenue assez vive à chaud, le magnésium a disparu complètement et il s'est formé une solution brune qui n'a pas cristallisé par refroidissement, le dérivé magnésien obtenu étant, à la différence de l'isomère α , très soluble dans l'éther. Par action de l'eau, il nous a donné uniquement de la naphthaline.

b) Action du chlorure d'acétyle sur le β naphtylbromure de magnésium.

Nous avons placé, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et maintenue à 0°, 10 gr. de chlorure d'acétyle, dilués dans 20 gr. d'éther anhydre et nous y avons fait tomber goutte à goutte la solution étherée de β naphtylbromure de magnésium; la réaction a été vive et il a fallu la modérer par un refroidissement énergique, pour éviter la volatisation du chlorure d'acétyle et son entraînement par les vapeurs d'éther non condensées. Il s'est formé un produit brunâtre qui s'est séparé de la solution étherée en une couche visqueuse se prenant bientôt en une masse presque solide. Après addition de tout le dérivé magnésien, nous avons chauffé 1/4 d'heure au bain-marie pour achever la réaction, puis le produit a été décomposé par de l'eau glacée contenant 1 % d'acide sulfurique. La solution étherée a été décantée, lavée, séchée, évaporée, et le résidu a été rectifié sous pression réduite.

Nous avons recueilli, entre 180-190 sous 17 mm., 8 gr. d'un liquide huileux légèrement jaune, se prenant par refroidissement en une masse butyreuse qui, après recristallisation dans l'alcool, s'est présenté sous la forme d'aiguilles fondant à 52; c'est de la méthyl-naphtylcétone β .

3 gr. de ce produit, traités par le réactif de Crismer, nous ont donné un oxime fondant à 142. Notre cétone est donc bien identique à celle obtenue par ROUSSET au

moyen de la réaction de Friedel et Crafts. Le rendement varie de 45 à 50 %. Il est inférieur à celui obtenu dans le cas de l'α méthyl-naphtylcétone, mais de beaucoup supérieur à celui que donne la méthode au chlorure d'aluminium.

c) Préparation de l'éthyl-naphtylcétone β $C^{10}H^7-CO-C^2H_5$
 et de l'isopropyl-naphtylcétone β $C^{10}H^7-CO-CH \begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$

Nous avons essayé de préparer ces deux cétones par action du β naphtylbromure de magnésium sur les chlorures de propionyle et d'isobutyryle. La réaction a été moins vive que dans le cas du chlorure d'acétyle ; le rendement a été compris entre 40 et 50 %.

La méthode est donc susceptible d'être généralisée dans le cas de la série β naphthalénique comme dans celui de la série α naphthalénique, quoique avec des rendements notablement inférieurs.

DEUXIÈME PARTIE.

Sur quelques mono- di- et trialcoylacéto- naphtones α .

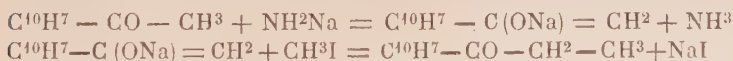
Ethyl-naphtylcétone α .

Cette cétone $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CO—C}^{10}\text{H}^7\alpha$, déjà obtenue par ROUSSET (1) au moyen de la réaction de Friedel et Crafts, a été préparée par nous :

1° par action de l' α naphtylbromure de magnésium sur le chlorure de propionyle avec un rendement de 58 %, ainsi qu'il a été dit précédemment ;

2° par méthylation directe de l' α acétylnaphtaline (2).

Nous avons appliqué dans ce but à la méthyl-naphtylcétone α la méthode indiquée par MM. HALLER et BAUER (3) pour la préparation des alcoylacétophénones, en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé obtenu par action de l'amidure de sodium sur la méthyl-naphtylcétone α .



20 gr. de méthyl-naphtylcétone α , dissous dans 70 gr. de benzène pur et additionnés de la quantité théorique d'amidure de sodium finement pulvérisé, ont été placés dans un ballon de 200 cme., muni d'un réfrigérant à reflux

(1) ROUSSET. — Loc. déj. cit.

(2) C. R., t. CL, p. 1174.

(3) HALLER et BAUER. — Loc. déj. cit.

et terminé par une fermeture à mercure ; le mélange a été chauffé au bain-marie, jusqu'à ce que l'amidure eût complètement disparu ; l'ammoniac qui s'est dégagé a été soigneusement recueilli et dosé pour suivre la marche de la réaction. Il s'est formé ainsi une solution brune, très hygroscopique, donnant par addition d'une goutte d'eau un précipité marron, gélatineux, et régénérant par action d'une plus grande quantité d'eau la méthylnaphtylcétone entrée en réaction.

Après quatre heures de chauffage au bain-marie, et cessation de tout dégagement ammoniacal, nous avons fait tomber goutte à goutte dans la solution benzénique d'acétylnaphtaline sodée de l'iodure de méthyle en léger excès (10 %) et nous avons chauffé trois à quatre heures au bain-marie ; il s'est formé peu à peu un précipité blanc, assez abondant, d'iodure de sodium ; quand ce précipité a cessé d'augmenter, nous avons laissé refroidir et nous avons traité par l'eau ; la solution benzénique a été lavée, séchée, puis nous avons distillé le benzène au bain-marie bouillant et rectifié le résidu sous pression réduite.

Nous avons ainsi obtenu, entre 168-176 sous 14 mm., 20 gr. d'une huile légèrement jaune, qui, même après plusieurs rectifications, n'a pas distillé à point fixe : c'est un mélange d'éthylnaphtylcétone α et de cétone n'ayant pas réagi. La totalité du produit obtenu a été transformée en un picrate fondant mal vers 90 ; ce picrate a été soumis à une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool faible (60°) ; nous avons constaté que les parties les moins solubles, cristallisant les premières, fondaient de plus en plus haut, tandis que les parties les plus solubles, qui s'accumulaient dans les eaux mères, fondaient de plus en plus bas.

Après cinq cristallisations, nous avons obtenu :

27 gr. d'un picrate fondant à 80° ;

14 gr. d'un picrate fondant à 115°.

La première portion a été soumise à une nouvelle cristallisation, et finalement nous avons obtenu :

25 gr. de picrate fondant à 78° ;

15 gr. de picrate fondant à 115°.

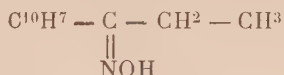
Ces picrates ont été décomposés, ainsi que l'a indiqué ROUSSET (1), au moyen du carbonate de soude, à chaud, ce qui nous a donné :

6 gr. de méthyl-naphtylcétone α régénérée ;

12 gr. d'éthyl-naphtylcétone α , passant à 173-175, sous 14 mm.

Le rendement est donc de 57 0/0.

Oxime de l'éthyl-naphtylcétone α



3 gr. de cette cétone ont été traités par le réactif de Crismer, et nous avons obtenu une oxime cristallisant en aiguilles blanches, fondant à 58° et déjà décrite par ROUSSET (1).

Notre cétone est donc identique à celle isolée par ROUSSET (1) dans l'action du chlorure de propionyle, sur la naphthaline en présence du chlorure d'aluminium.

Propyl-naphtylcétone α .

Cette cétone $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^{10}\text{H}^7 \alpha$, déjà obtenue par ROUSSET (1) au moyen de la réaction de Friedel et Crafts, a été préparée par nous (2) :

1° par action du chlorure de butyryle normal sur l' α naphtylbromure de magnésium, avec un rendement de 68 0/0, ainsi qu'il a été dit précédemment ;

(1) ROUSSET. — Loc. cit.

(2) C. R. t. CL, p. 1174.

2° par éthylation directe de la méthylnaphtylcétone α :

20 gr. de méthylnaphtylcétone α ont été dissous dans 70 gr. de benzène pur et additionnés de 3 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé ; après 4 heures de chauffage au bain-marie et cessation de tout dégagement ammoniacal, nous avons ajouté peu à peu 20 gr. d'iodure d'éthyle et continué comme il a été dit pour l'éthylnaphtylcétone.

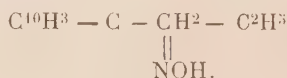
None avons recueilli, entre 168-178 sous 13 mm., 20 gr. d'une huile légèrement jaunée qui, après dissolution dans l'alcool, a été traitée par une solution concentrée d'acide picrique ; par refroidissement il a cristallisé du picrate de méthylnaphtylcétone α fondant à 116, qui a été essoré ; les eaux-mères ont été concentrées et soumises à une deuxième cristallisation : le picrate qui s'est déposé a encore fondu à 116. Les nouvelles eaux-mères, traitées par le carbonate de soude, à chaud, nous ont donné de la N. propylnaphtylcétone α , huile jaune, passant à 175-176 sous 13 mm., ne donnant ni picrate, ni oxime cristallisée.

Nous avons ainsi obtenu :

4 gr. de méthylnaphtylcétone α n'ayant pas réagi ;

17 gr. de N. propylnaphtylcétone α .

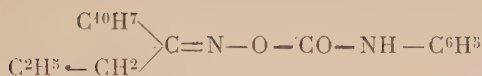
Oxime de la N. Propylnaphtylcétone α



3 gr. de cette cétone ont été traités par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de soude en quantités théoriques. Nous avons obtenu ainsi une oxime, déjà décrite par ROUSSET (1), se présentant sous la forme d'un liquide visqueux, incolore, passant à 208-210 sous 15 mm., insoluble dans l'éther de pétrole.

(1) ROUSSET. — Loc. cit.

Carbanilide.



Cette oxime a été dissoute dans la benzine et traitée par la quantité correspondante d'isocyanate de phényle ; il s'est déposé peu à peu de fines aiguilles blanches qui, après recristallisation dans le benzène bouillant, ont fondu à 233-234. La composition de cette carbanilide, démontrée par l'analyse, correspond bien à la formule :



ANALYSES.

0 gr.,1142 de substance ont donné 0 gr.,3162 de CO² et 0 gr.,0627 de H²O.

0 gr.,2022 de substance ont dégagé 14 cm³,2 de N, mesuré humide à 16°, sous 758 mm. 5.

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²⁰ O ² N ²
C %/0.....	75,52	75,93
H %/0.....	6,1	6,02
N %/0.....	8,28	8,43

Isopropylnaphtylcétone α.

Cette cétone α C¹⁰H⁷—CO—CH $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$, déjà obtenue par

ROUSSET au moyen de la réaction de Friedel et Crafts, a été préparée par nous (1) :

1° Par action de l'α naphtylbromure de magnésium sur le chlorure d'isobutyryle avec un rendement de 65 %.

2° Par deux méthylation successives de la méthylnaph-

(1) C. R. t. CL., p. 1174.

tylcétone α , ou en méthylant directement l'éthylnaphtylcétone α :

20 gr. d'éthylnaphtylcétone α ont été dissous dans 80 gr. de benzène pur et additionnés de 2 g.,5 d'amidure de sodium finement pulvérisé ; le mélange a été chauffé 4 heures au bain-marie, jusqu'à cessation de tout dégagement ammoniacal, puis nous avons ajouté peu à peu 18 gr. d'iodure de méthyle et continué l'opération comme il a été dit précédemment.

Nous avons recueilli, entre 177-185 sous 14 mm., 21 gr. d'une huile légèrement jaune, qui, même après plusieurs rectifications, n'a pas distillé à point fixe ; la totalité du produit a été transformée en picrate, et après plusieurs cristallisations fractionnées dans l'alcool, nous avons obtenu :

4 gr. de picrate fondant à 78.

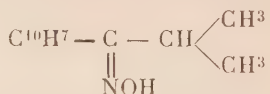
34 gr. de picrate fondant à 67.

Après décomposition par le carbonate de soude, à chaud, nous en avons retiré :

2 gr. d'éthylnaphtylcétone α régénérée.

16 gr. d'isopropylnaphtylcétone α , passant à 183-185 sous 14 mm. Le rendement est donc de 76 0/0.

Oxime de l'Isopropylnaphtylcétone α



3 g. de cette cétone ont été traités par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de soude et nous avons obtenu une oxime cristallisant en aiguilles blanches, fondant à 169, et déjà décrite par ROUSSET (1).

(1) ROUSSET.— Loc. cit.

Notre cétone est donc identique à celle obtenue par ROUSSET au moyen du chlorure d'isobutyryle, de la naphthaline et du chlorure d'aluminium.

Butyl (tert.) naphthylcétone α ou pivalyl-naphthylcétone α .

Cette cétone α $C^{10}H^7-CO-C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$ a été préparée par nous (1), en soumettant la méthyl-naphthylcétone α à trois méthylations successives, ou en méthylant directement l'isopropyl-naphthylcétone α :

20 gr. d'isopropyl-naphthylcétone α ont été dissous dans 80 gr. de benzène sec et additionnés de 3 gr.,8 d'amidure de sodium finement pulvérisé ; le mélange a été chauffé environ 4 heures au bain-marie, jusqu'à cessation de tout dégagement ammoniacal, puis nous avons ajouté peu à peu 18 gr. d'iodure de méthyle et nous avons continué l'opération comme il a été dit à propos de l'éthyl-naphthylcétone α .

Nous avons recueilli, entre 184-187 sous 19-20 mm., 20 gr. d'un liquide peu coloré se prenant en masse par refroidissement. Nous avons soumis ce produit à plusieurs cristallisations dans l'alcool et nous avons obtenu ainsi 16-17 gr. de cristaux fondant à 76-77. L'analyse de ce produit, desséché dans le vide, nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,2241 de substance ont dégagé 0 gr.,6980 de CO^2 et 0 gr.,1516 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{16}O$
$C^0/0$	84,93	84,91
$H^0/0$	7,46	7,5

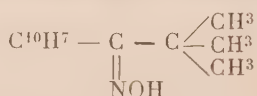
(1) C. R., t. CL, p. 1174.

La *butyl (tert.) naphthylcétone* α $C^{10}H^7 - CO - C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$

se présente donc sous la forme de cristaux blancs fusibles à 76-77, bouillant à 184-186 sous 19 mm., insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, la ligroïne, Traitée par l'acide picrique en solution alcoolique, même concentrée, elle ne donne pas de picrate.

A côté de la *butyl (tert.) naphthylcétone* α , les eaux-mères alcooliques et les parties qui ont passé au-dessus de 184 sous 19-20 mm., nous ont donné 3 gr. d'*isopropyl naphthylcétone* α n'ayant pas réagi, caractérisée par son picrate, fondant à 67.

Oxyme de la *butyl (tert.) naphthylcétone* α



3 gr. de *butyl (tert.) naphthylcétone* α ont été dissous dans 15 gr. d'alcool et chauffés 10 heures au bain-marie avec du réactif de Crismer, ou mieux avec 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0 gr.,5 d'oxyde de zinc; nous avons obtenu ainsi, à côté d'une certaine quantité de cétone n'ayant pas réagi, environ 1 gr.,5 d'oxime en aiguilles blanches, solubles dans l'alcool et la ligroïne, fusibles à 198-199.

ANALYSES.

0 gr.,4118 de substance ont donné 0 gr.,3286 de CO^2 et 0 gr.,0791 de H^2O .

0 gr.,2012 de substance ont dégagé 9 cm³,3 d'azote mesuré humid de 15° sous 758 mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{17}ON$
$C^0/0$	80,17	80,3
$H^0/0$	6,97	7,1
$N^0/0$	5,77	5,9

Diméthyléthylacétonaphtone α .

Cette cétone α $C^{10}H^7 - CO - C \begin{array}{l} \swarrow CH^3 \\ \searrow C^2H^5 \\ \swarrow CH^3 \end{array}$ peut s'obtenir par deux procédés :

1° en méthylant deux fois et éthylant une fois la méthyl-naphtylcétone α , ou en méthylant deux fois la n. propyl-naphtylcétone ;

2° en éthylant l'isopropyl-naphtylcétone α .

Nous avons employé ce dernier procédé :

15 gr. d'isopropyl-naphtylcétone α ont été dissous dans 50 gr. de benzène sec et additionnés de 3 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. Après cessation de tout dégagement ammoniacal, nous avons ajouté 14 gr. d'iodeure d'éthyle et nous avons continué comme dans les opérations précédentes.

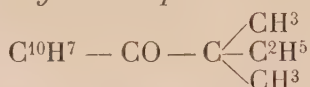
Après rectification sous pression réduite, nous avons recueilli, entre 180-187 sous 14 mm., 16 gr. d'une huile légèrement jaune qui, même soumise à l'action d'un mélange réfrigérant énergique, n'a pas cristallisé. Ce produit, mis en solution dans l'alcool, a été traité par une solution alcoolique concentrée d'acide picrique. Par refroidissement, il s'est déposé une faible quantité de picrate fondant à 67 ; après concentration des eaux-mères, il a cristallisé une nouvelle quantité de picrate fondant encore à 67. Ce picrate d'isopropyl-naphtylcétone α a été séparé par essorage et les eaux-mères, privées d'alcool et traitées par le carbonate de soude, à chaud, nous ont donné 13 gr. d'un liquide huileux qui, rectifié dans le vide, a passé entièrement entre 185-187 sous 14 mm.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,1346 de substance ont dégagé 0 gr.,4185 de CO² et 0 gr.,0945 de H²O.

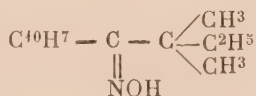
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ O
C %.....	84,80	85
H %.....	7,81	7,9

La diméthyléthylacétonaphtone α



se présente donc sous la forme d'une huile peu colorée, bouillant à 185-187 sous 14 mm., soluble dans les dissolvants organiques. Traitée par l'acide picrique, elle ne donne pas de picrate.

Oxime de la diméthyléthylacétonaphtone.



Cette oxime, préparée par les procédés ordinaires, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fondant, après recristallisation, dans l'alcool à 171-172.

ANALYSES.

0 gr.,1501 de substance ont donné 0 gr.,4395 de CO² et 0 gr.,1068 de H²O.

0 gr.,1631 de substance ont dégagé 7 cm³,7 de N, mesuré humide à 15° sous 758 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁹ ON
C %.....	79,88	79,71
H %.....	7,91	7,88
N %.....	5,9	5,81

Benzyldiméthylacétonaphtone α .

Cette cétone α $C^{10}H^7 - CO - C \begin{matrix} \swarrow CH^3 \\ CH^2 - C^6H^5 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$ a été obtenue par action du chlorure de benzyle sur l'isopropyl-naphtylcétone α sodée.

20 gr. d'isopropyl-naphtylcétone α ont été traités par 3 gr., 8 d'amidure de sodium finement pulvérisé, au sein du benzène ; après cessation de tout dégagement ammoniacal, nous avons ajouté 14 gr. de chlorure de benzyle et nous avons continué comme dans les opérations précédentes.

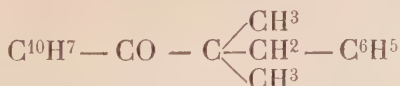
Après rectification sous pression réduite, nous avons recueilli, entre 230-240 sous 15 mm., 25 gr. d'une huile ne cristallisant pas par refroidissement, même énergique.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1276 de substance ont dégagé 0 gr., 3865 de CO^2 et 0 gr., 0783 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{20}O$
C %.....	87,37	87,5
H %.....	6,82	6,9

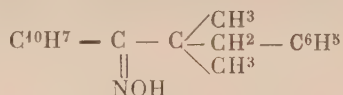
La benzyldiméthylacétonaphtone α



se présente donc sous la forme d'une huile très visqueuse, légèrement jaune, bouillant à 225-235 sous 14 mm., soluble dans tous les dissolvants organiques. Soumise à des rectifications répétées, elle s'altère partiellement ; traitée par l'acide picrique, même en solution très concentrée, elle ne donne pas de picrate.

A côté de ce produit, nous avons pu isoler une certaine quantité d'isopropylnaphtylcétone α n'ayant pas réagi, donnant un picrate fondant à 67.

Oxime de la benzyl diméthylacétonaphtone α .



Cette oxime, préparée par les procédés ordinaires, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 204-205.

ANALYSES.

0 gr.,1455 de substance ont donné 0 gr.,4444 de CO^2 et 0 gr.,0909 de H^2O .

0 gr.,2905 de substance ont dégagé 11 cm^3 ,1 de N, mesuré humide à 22° sous 770 mm.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{21}\text{ON}$
C %/0.....	83,29	83,2
H %/0.....	6,94	6,9
N %/0.....	4,41	4,6

Allyl diméthylacétonaphtone α .

Cette cétone $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CO} - \underset{\begin{array}{c} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{CH}^3 \end{array}}{\text{C}} - \text{C}^3\text{H}^5$ α a été obtenue par action de l'iodure d'allyle sur l'isopropylnaphtylcétone α sodée :

20 gr. d'isopropylnaphtylcétone α ont été dissous dans 80 gr. de benzène sec et additionnés de 3 gr., 8 d'amidure de sodium finement pulvérisé. Après cessation de tout dégagement ammoniacal, nous avons ajouté 17 gr. d'iodure d'allyle récemment rectifié et nous avons continué comme dans les opérations précédentes.

Après rectification sous pression réduite, nous avons recueilli, entre 200-205 sous 15 mm., 22 gr. d'une huile jaunâtre, ne se solidifiant pas par refroidissement. Au moyen d'une solution alcoolique concentrée d'acide picrique, nous avons séparé, à l'état de picrate fondant à 67, l'isopropyl-naphtylcétone α n'ayant pas réagi. Les eaux mères, privées d'alcool, et traitées par le carbonate de soude à chaud, nous ont donné 18 gr. d'un liquide huileux, qui, rectifié dans le vide, a passé entièrement entre 198-201 sous 14 mm.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

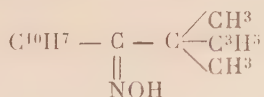
0 gr.,1253 de substance ont dégagé 0 gr.,3931 de CO^2 et 0 gr.,0836 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}$
C %.....	85,58	85,7
H %.....	7,41	5,5



se présente sous la forme d'une huile peu colorée, à faible odeur alliacée, bouillant à 198-201 sous 14 mm., soluble dans les dissolvants organiques. Traitée par l'acide picrique, même en solution concentrée, elle ne donne pas de picrate. Elle décolore instantanément à froid le brome, sans dégagement d'acide bromhydrique, ce qui caractérise la présence d'une double liaison dans sa molécule.

Oxime de l'allyldiméthylacétonaphtone α .



Cette oxime, préparée par les procédés ordinaires, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fondant, après

recristallisation dans l'alcool, à 160-161, et décolorant instantanément le brome à froid, sans dégagement d'acide bromhydrique.

ANALYSES.

0 gr.,1298 de substance ont donné 0 gr.,3841 de CO^2 et 0 gr.,0867 de H^2O .

0 gr.,1990 de substance ont dégagé 9 cm^3 ,2 de N, mesure humide à 16° sous 758 mm. 5.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{ON}$
C %.....	80,6	80,5
H %.....	7,42	7,5
N %.....	5,45	5,5

TROISIÈME PARTIE.

Sur quelques mono-di- et trialcoylacé- tonaphtones β .

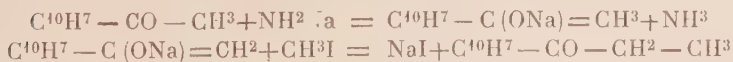
Ethylnaphtylcétone β .

Cette cétone β $C^{10}H^7 - CO - C^2H^5$, déjà obtenue par ROUSSET (1), au moyen de la réaction de Friedel et Crafts, a été préparée par nous :

1° par action du β naphtylbromure de magnésium sur le chlorure de propionyle, avec un rendement de 53 %, ainsi qu'il a été dit précédemment ;

2° par méthylation directe de la β méthylnaphtylcétone (2).

Nous avons appliqué à la β acétylnaphtaline la méthode indiquée par MM. HALLER et BAUER (3) pour la préparation des alcoylacétophénones, et utilisée par nous-mêmes pour l'obtention des alcoylacétonaphtones α , en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé obtenu par action de l'amidure de sodium sur l'acétylnaphtaline β :



(1) ROUSSET.— *Bull.* 3^e série, XV, p. 58.

(2) *C. R.*, t. CL, p. 1174.

(3) HALLER et BAUER.— *C. R.*, CXLVIII, p. 127.

20 gr. de méthylnaphtylcétone β ont été traités par 3 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé, au sein du benzène ; le mélange a été chauffé 4 heures au bain-marie, jusqu'à cessation de tout dégagement ammoniacal, puis nous avons ajouté goutte à goutte 14 gr. d'iodure de méthyle et nous avons terminé l'opération comme dans le cas de la méthylnaphtylcétone α .

Après rectification sous pression réduite, nous avons recueilli, entre 170-180 sous 14-15 mm., 15 gr. d'une huile peu colorée qui, par refroidissement, s'est solidifiée en une masse cristalline ne présentant pas de point de fusion net. Ce produit a été dissous dans l'alcool à 60°, à chaud ; par refroidissement, l'éthylnaphtylcétone β , la moins soluble, s'est déposée la première ; la β acétylnaphtaline s'est, au contraire, accumulée dans les eaux-mères.

Nous avons ainsi obtenu, après plusieurs cristallisations fractionnées, 8 gr. d'éthylnaphtylcétone β qui, après redissolution dans l'alcool méthylique et évaporation lente, selon la méthode de Hollemann (1), s'est présentée sous la forme de grains blancs fusibles à 59-60.

Oxime de l'éthylnaphtylcétone β .



3 gr. de cette cétone ont été traités par le réactif de Crismer, et nous avons obtenu une oxime cristallisant en aiguilles blanches, fondant à 132-133, et déjà décrite par ROUSSET (2). Notre cétone est donc identique à celle que ROUSSET a isolée dans l'action du chlorure de propionyle sur la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium anhydre.

(1) HOLLEMANN.— *Rev. Tr. Ch. P. B.*, X, p. 211.

(2) ROUSSET.— *Loc. cit.*

N. propylnaphtylcétone β .

Cette cétone β $C^{10}H^7-CO-CH^2-C^3H^5$, déjà obtenue par ROUSSET (1) au moyen de la réaction de Friedel et Crafts, a été préparée par nous (2) :

1° par action du β naphtylbromure de magnésium sur le chlorure de butyryle normal, ainsi qu'il a été dit précédemment ;

2° par éthylation directe de la méthylnaphtylcétone β :

20 gr. de méthylnaphtylcétone β ont été dissous dans 70 gr. de benzène sec et traités par 3 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé, et le mélange a été chauffé quatre heures au bain-marie jusqu'à cessation de tout dégagement ammoniacal, puis nous avons ajouté peu à peu 20 gr. d'iodeure d'éthyle et continué comme il a été dit à propos de la méthylnaphtylcétone.

Après rectification sous pression réduite, nous avons recueilli, entre 172-180 sous 15 mm., 20 gr. d'une huile peu colorée, qui a cristallisé par refroidissement. Ce produit a été dissous dans l'alcool, et additionné d'une solution alcoolique concentrée d'acide picrique ; par refroidissement, il s'est déposé un picrate cristallisant en aiguilles jaunes, fondant à 68, et déjà décrit par ROUSSET (3).

Nous avons ainsi obtenu 30 gr. de picrate qui a été décomposé par le carbonate de soude, à chaud. La n. propylnaphtylcétone β , mise en liberté, a été rectifiée sous pression réduite, puis soumise à une cristallisation dans la ligroïne ; il s'est déposé des prismes volumineux, très aplatis, fondant à 52.

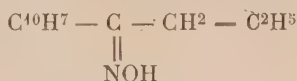
Les eaux-mères ont été soumises au même traitement et nous en avons retiré de l'acétylnaphtaline β non éthylée, fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 51.

(1) *C. R.*, CL, p. 1174.

(2) ROUSSET. — *Loc. cit.*

(3) ROUSSET. — *Loc. cit.*

Oxime de la N. propylnaphtylcétone β .



Cette oxime, préparée au moyen du réactif de Crismer, s'est présentée sous la forme d'aiguilles blanches fondant à 89, déjà décrites, par ROUSSET (1).

Notre cétone est donc identique à celle isolée par ROUSSET dans l'action du chlorure de butyryle normal sur la naphtaline, en présence du chlorure d'aluminium anhydre.

Isopropylnaphtylcétone β .

Cette cétone β $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CO} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$, déjà obtenue

par ROUSSET (1) au moyen de la réaction de Friedel et Crafts, mais avec de mauvais rendements et en très faible quantité, a été préparée par nous (2) :

1° par action du β naphtylbromure de magnésium sur le chlorure d'isobutyryle, avec un rendement de 40 à 50 %;

2° par deux méthylations successives de l'acétylnaphtaline β , ou en méthylant directement l'éthylnaphtylcétone β :

20 gr. d'éthylnaphtylcétone β ont été traitées par 2 g., 5 d'amidure de sodium finement pulvérisé au sein du benzène ; après cessation de tout dégagement ammoniacal, nous avons ajouté peu à peu 18 gr. d'iodure de méthyle et nous avons terminé l'opération comme il a été dit précédemment.

Nous avons recueilli, entre 180-188, sous 15 mm., 20 gr. d'une huile légèrement jaune qui n'a pas cristallisé, même

(1) ROUSSET. — Loc. cit.

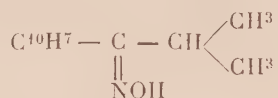
(2) C. R., t. CL, p. 1174.

soumise à un refroidissement énergique. Ce produit qui, après plusieurs rectifications, n'a pas distillé à point fixe, est un mélange d'isopropyl-naphtylcétone β et d'éthyl-naphtylcétone β .

La séparation complète de ces deux corps ne nous a pas été possible : aucune des deux cétones, en effet, ne donne de picrate ; les points d'ébullition sont très voisins ; de plus, l'isopropyl-naphtylcétone est liquide, même à basse température, et retient en solution de l'éthyl-naphtylcétone β en excès. Après plusieurs rectifications, nous avons obtenu 12 gr. d'une huile distillant à 176-181 sous 15 mm. ; nous n'avons pas pu pousser plus loin la purification.

M. ROUSSET, de même, n'avait pas pu obtenir l'isopropyl-naphtylcétone β dans un état de pureté parfaite, privée de toute trace de son isomère α . Seule, la méthode au naphtylbromure de magnésium nous a permis d'obtenir cette cétone à l'état parfaitement pur ; elle se présente alors sous la forme d'une huile légèrement jaune, à odeur faible, mais agréable, bouillant à 180-181 sous 15 mm.

Oxime de l'isopropyl-naphtylcétone β .



Cette cétone, traitée par le réactif de Crismer, nous a donné une oxime, déjà préparée par ROUSSET, et cristallisant en belles aiguilles blanches, fondant après recristallisation dans l'alcool à 122-123 (ROUSSET 121-122).

Butyl (tert.) naphtylcétone β ou pivalyl-naphtylcétone β .

Cette cétone β $\text{C}^{10}\text{H}_7 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$ a été obtenue par

nous (1) en soumettant la méthyluaphtylcétone β à trois méthylations successives ou en méthylant directement l'isopropylaphtylcétone β :

20 gr. d'isopropylaphtylcétone β ont été dissous dans 80 gr. de benzène sec et additionnés de 3 gr.,8 d'amidure de sodium finement pulvérisé; le mélange a été chauffé au bain-marie jusqu'à cessation de tout dégagement ammoniacal, puis nous avons ajouté peu à peu 18 gr. d'iodure de méthyle et continué comme dans les opérations précédentes.

Après rectification sous pression réduite, nous avons isolé, entre 185-190 sous 18 mm., 20 gr. d'une huile qui a été traitée par l'acide picrique en solution alcoolique concentrée; nous avons ainsi obtenu 34 gr. d'un picrate fondant à 74-75; après décomposition par le carbonate de soude, à chaud, et nouvelle rectification, nous avons recueilli finalement 16 gr. de butyl (tert.) aphtylcétone β bouillant à 184-186 sous 16 mm.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1279 de substance ont dégagé 0 gr., 3927 de CO^2 et 0 gr., 0853 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{O}$
C %/0.....	84,75	84,91
H %/0.....	7,40	7,5



présente donc sous la forme d'une huile à peine colorée, bouillant à 184-186, soluble dans tous les dissolvants organiques.

(1) *C. R.*, t. CL, p. 1174.

Picrate de butyl (tert.) naphthylcétone β .



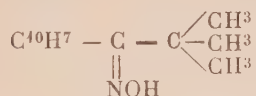
Traitée par l'acide picrique en solution alcoolique, la pivalyl naphthylcétone β s'est transformée en un picrate cristallisant en aiguilles jaunes clair fondant à 74-75.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1881 de substance ont dégagé 14 cm³, 9 de N, mesure humide à 16° sous 758 mm. 7.

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{19}O^8N^3$
N %/0.....	9,29	9,5

Oxime de la butyl (tert.) Naphtylcétone β .



Cette oxime, préparée au moyen du réactif de Crismer, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fondant à 193-194.

ANALYSES.

0 gr., 1440 de substance ont donné 0 gr., 4237 de CO² et 0 gr., 0933 de H²O.

0 gr., 1693 de substance ont dégagé 8 cm³, 1 de N, mesuré humide à 15° sous 758 mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{17}ON$
C %/0.....	80,23	80,3
H %/0.....	7,22	7,1
N %/0.....	5,99	5,89

Diméthyléthylacétonaph-tone β .

Cette cétone β $C^{10}H^7-CO-C \begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ \leftarrow C^2H^5 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$ peut s'obtenir :

1° en méthylant deux fois et éthylant une fois la β méthyl-naphtylcétone ou en méthylant deux fois la N. propyl-naphtylcétone β ;

2° en éthylant l'isopropyl-naphtylcétone β .

Nous avons employé (1) ce dernier procédé :

15 gr. d'isopropyl-naphtylcétone β ont été traités par 3 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé, au sein du benzène. Après disparition de tout l'amidure, nous avons ajouté peu à peu 14 gr. d'iodure d'éthyle, et nous avons continué comme dans les opérations précédentes.

Nous avons ainsi recueilli, entre 185-190 sous 14-15 mm., 15 gr. d'une huile légèrement jaune, qui n'a pas cristallisé par refroidissement, même énergique. La séparation complète du mélange ainsi obtenu, de diméthyléthylacétonaph-tone β et d'isopropyl-naphtylcétone β non éthylée, a été impossible : les deux cétones sont en effet liquides, leurs points d'ébullition sont voisins ; leurs oximes se forment dans les mêmes conditions ; elles ne donnent ni l'une ni l'autre de picrates. Après plusieurs rectifications, nous avons pu obtenir 7 gr. d'un liquide huileux, bouillant à 187-190 sous 15 mm, qui est la diméthyléthylacétonaph-tone β , à côté d'une certaine quantité d'isopropyl-naphtyl-céthane β , n'ayant pas réagi, toujours mêlée de cétone éthylée. Nous n'avons pas pu pousser plus loin la purification.

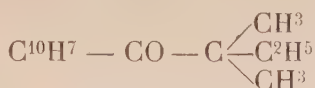
(1) C. R., t. CL, p. 1174.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1131 de substance ont dégagé 0 gr., 3512 de CO² et 0 gr., 0795 de H²O.

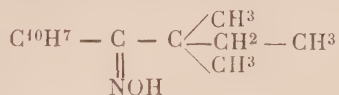
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ O
C %/0.....	84,69	85.
H %/0.....	7,81	7,9

La diméthyléthylacétonaphtone β



se présente donc sous la forme d'une huile peu colorée, à peu près inodore, bouillant à 187-189 sous 14 mm., soluble dans tous les dissolvants organiques ; elle ne donne pas de picrate.

Oxime de la diméthyléthylacétonaphtone β.



L'oxime, préparée au moyen du réactif de Crismer, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fondant à 183-184.

ANALYSES.

0 gr., 1456 de substance ont donné 0 gr., 4265 de CO² et 0 gr., 1021 de H²O.

0 gr., 2122 de substance ont dégagé 9 cm³,6 de N, mesuré humide à 15°, sous 758 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁹ ON
C %/0.....	79,91	79,71
H %/0.....	7,79	7,88
N %/0.....	5,71	5,82

Benzyl diméthylacétonaphtone β .

Cette cétone β $C^{10}H^7 - CO - C \begin{smallmatrix} \swarrow CH^3 \\ CH^2 - C^6H^5 \\ \searrow CH^3 \end{smallmatrix}$ a été

obtenue par nous par action du chlorure de benzyle sur l'isopropylnaphtylcétone β solidée :

20 gr. d'isopropylnaphtylcétone β ont été traités à chaud par 3 gr., 8 d'amidure de sodium finement pulvérisé, au sein du benzène, jusqu'à cessation de tout dégagement ammoniacal ; nous avons alors ajouté 14 gr. de chlorure de benzyle, et continué comme dans les opérations précédentes.

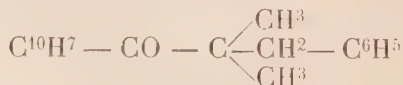
Après rectification sous pression réduite, nous avons recueilli, entre 238-245, sous 15-16 mm., 21 gr. d'une huile jaune très visqueuse, ne cristallisant pas par refroidissement.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1276 de substance ont dégagé 0 gr., 3865 de CO^2 et 0 gr., 0783 de H^2O .

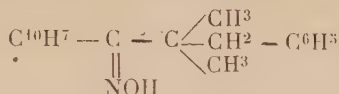
	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{20}O$
$C \%$	87,37	87,5
$H \%$	6,82	6,9

Le benzyl diméthylacétonaphtone β



se présente donc sous la forme d'une huile très visqueuse, légèrement jaune, bouillant à 232-240 sous 14 mm., mais avec décomposition partielle ; elle est soluble dans tous les dissolvants organiques et ne donne pas de picrate.

Oxime de la benzyldiméthylacétonaphtone β .



Cette oxime, préparée au moyen du réactif de Crismer, cristallise en aiguilles blanches fusibles à 202-203.

ANALYSES.

0 gr., 2096 de substance ont donné 0 gr., 6407 de CO^2 et 0 gr., 1290 de H^2O .

0 gr., 1594 de substance ont dégagé 6 cm^3 , 4 de N, mesuré humide à 22°, sous 767 mm.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{21}\text{ON}$
C %.....	83,36	83,2
H %.....	6,84	6,9
N %.....	4,5	4,61

Allyldiméthylacétonaphtone β .

Cette cétone $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{C}^3\text{H}^5 \\ \searrow \text{CH}^3 \end{array}$ a été obtenue par action de l'iode d'allyle sur l'isopropylnaphtylcétone β sodée :

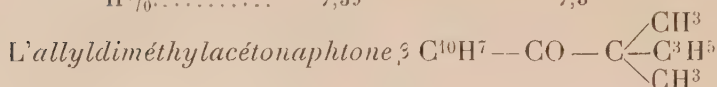
20 gr. d'isopropylnaphtylcétone β ont été traités par 3 gr..8 d'amidure de sodium finement pulvérisé au sein du benzène, puis le dérivé sodé obtenu a été additionné de 17 gr. d'iode d'allyle récemment distillé, et l'opération a été terminée comme il est dit précédemment.

Après rectification sous pression réduite, nous avons recueilli, à côté d'une certaine quantité d'isopropylnaphtylcétone β n'ayant pas réagi, 21 gr. d'une huile assez fluide, distillant entre 200-206 sous 15 mm. et ne cristallisant pas par refroidissement.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

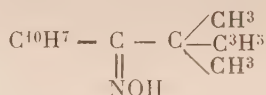
0 gr., 1317 de substance ont dégagé 0 gr., 4131 de CO² et 0 gr., 0856 de H²O.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O
C %.....	85,57	85,7
H %.....	7,39	7,5



se présente donc sous la forme d'une huile assez fluide, peu colorée à faible odeur alliagée, bouillant à 203-205 sous 14 mm. en se décomposant très légèrement. Elle est soluble dans les dissolvants organiques et ne donne pas de picrate. Elle décolore instantanément à froid le brome, sans dégagement d'acide bromhydrique, ce qui caractérise la présence d'une double liaison dans sa molécule.

Oxime de l'allyldiméthylacétonaphtone β.



Cette oxime, préparée au moyen du réactif de Crismer, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 132-133, et décolorant instantanément le brome à froid, sans dégagement d'acide bromhydrique.

ANALYSES.

0 gr. 1499 de substance ont donné 0 gr., 4431 de CO² et 0 gr., 0999 de H²O.

0 gr., 1537 de substance ont dégagé 7 cm³, 4 de N, mesure humide à 16° sous 758 mm. 6.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁹ ON
C %.....	80,58	80,5
H %.....	7,46	7,5
N %.....	5,69	5,5

QUATRIÈME PARTIE.

Action de l'amidure de sodium sur les triacoylacétonaphtones.

Action de l'amidure de sodium sur la butyl (tert.) naphtylcétone α .— Formation d'amide pivalique.

La butyl (tert.) α naphtylcétone $C^{10}H^7-CO-C \begin{array}{l} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{array}$

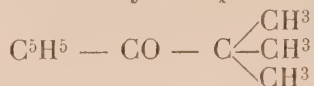
a été soumise à l'action de l'amidure de sodium, en opérant exactement comme l'ont indiqué MM. HALLER et BAUER (1), à propos des triacoylacétophénonas :

6 gr. de pivalyl α naphtylcétone ont été dissous dans 40 gr. de toluène pur et sec, réactif dans lequel l'amide pivalique est presque insoluble, et additionnés de 2 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. Le mélange a été chauffé 6 heures au bain d'huile à 120° ; il ne s'est pas dégagé d'ammoniac.

Après refroidissement, le produit a été traité par l'eau et nous avons constaté un dégagement sensible d'ammoniac ; au bout de quelques instants, il s'est formé, au sein de la solution toluénique, un abondant dépôt d'écailles nacrées qui ont été séparées par filtration. La solution

(1) HALLER et BAUER. — C. R., CXLVIII, p. 127.

toluénique a ensuite été décantée, séchée et évaporée jusqu'à ce que son volume fût réduit de moitié ; par refroidissement, il a cristallisé une nouvelle quantité d'aiguilles nacrées qui ont été réunies aux précédentes. Le produit ainsi obtenu a été soumis à deux cristallisations dans le benzène, et finalement nous avons recueilli 1 gr.,6 d'*amide pivalique* fondant à 154, identique à celui qu'ont obtenu MM. HALLER et BAUER (1) par action de l'amidure de sodium sur la triméthylacétophénone



Le mélange des deux produits a encore fondu à 154.

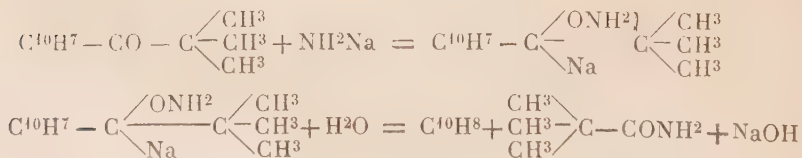
La liqueur alcaline, acidulée par l'acide chlorhydrique, jusqu'à acidité franche, puis épuisée à l'éther, n'a rien abandonné à ce dissolvant.

Les eaux mères toluéniques et benzéniques, évaporées complètement, ont laissé un résidu cristallin qui a été soumis à la distillation sous pression réduite ; nous en avons retiré :

2 gr. de naphthaline fondant, après cristallisation dans le benzène et sublimation, à 80° ;

2 gr. de cétone n'ayant pas réagi, fondant à 74, après cristallisation dans l'alcool.

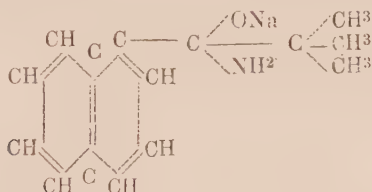
Sous l'action de l'amidure de sodium, la butyl (tert.) α naphtylcétone s'est donc scindée en amide pivalique et naphthaline, c'est-à-dire dans le même sens que les tri-*acétylacétophenones* :



(1) HALLER et BAUER. Loc. cit.

La réaction n'a jamais été intégrale; nous avons recommencé l'opération à plusieurs reprises, en prolongeant la durée de chauffage; jamais le dédoublement n'a été complet; le rendement en amide pivalique n'a jamais dépassé 50-60 %. En revanche, nous avons été frappé, dans cette opération, par l'abondance du dérivé sodé obtenu. En opérant sans excès d'amidure, tout cet amidure s'est dissous sans dégagement d'ammoniac; il y a eu formation d'un composé d'addition qui, par action ultérieure de l'eau, a dégagé de l'ammoniac. Nous sommes donc en présence d'un dérivé analogue à celui obtenu par MM. HALLER et BAUER (1) dans le cas de la benzophénone et par Madame RAMART-LUCAS (2) dans celui de la phénylnaphtylcétone.

Sa composition peut être représentée par la formule :

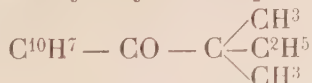


Traité par l'eau, il régénère la cétone initiale avec dégagement d'ammoniac :



Action de l'amidure de sodium sur la diméthyléthylacétonaphtone α . Formation d'amide diméthyléthylacétique

6 gr. de diméthyléthylacétonaphtone α



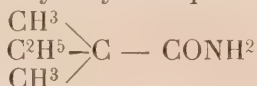
(1) HALLER et BAUER. — C. R., t. CXLVII, p. 824.

(2) Mad. RAMART-LUCAS. — Ann. de Phys. et Ch., 8^e série, XVII, p. 137.

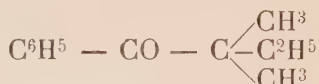
ont été traités par 2 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé, au sein du benzène. Après 6 heures de chauffage, le produit a été décomposé par l'eau ; la solution benzénique a été lavée, séchée, concentrée, additionnée de ligroïne : il s'est déposé un produit mal cristallisé à forte odeur de naphthaline. Les eaux mères ont été évaporées, et le résidu rectifié sous pression réduite ; entre 120-130 sous 15 mm., il a passé un produit cristallisant par refroidissement, et qui a été réuni à la portion précédemment obtenue. Enfin, entre 180-187, nous avons recueilli environ 2 gr. de cétone n'ayant pas réagi, donnant une oxime fondant à 171-172. Les cristaux obtenus ont été soumis à une série de cristallisations dans le benzène et la ligroïne ; la naphthaline, la plus soluble, s'est accumulée dans les eaux mères. Nous avons ainsi obtenu :

1 gr.,5 de naphthaline fondant à 80°.

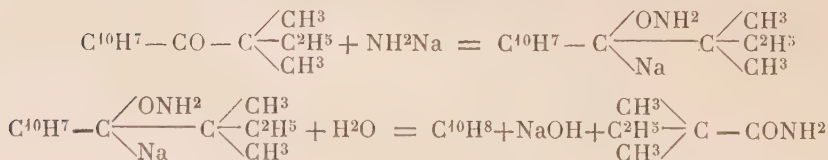
1 gr. d'amide diméthyléthylacétique



fondant à 103-104 : ce corps est identique à celui qu'ont obtenu MM. HALLER et BAUER (1), par action de l'amidure de sodium sur la diméthyléthylacétophénone



La coupure peut donc être représentée par les équations :



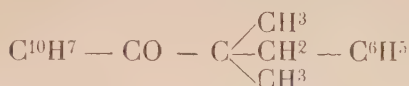
Nous avons recommencé plusieurs fois l'opération ; jamais la coupure n'a été intégrale, nous avons toujours

(1) HALLER et BAUER. Loc. cit.

retrouvé une certaine quantité de diméthyléthylacétonaphnone α inattaquée.

Action de l'amidure de sodium sur la benzyldiméthylacétonaphnone α . Formation d'amide benzyldiméthylacétique.

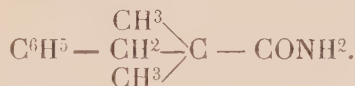
2 gr. de benzyldiméthylacétonaphnone α



ont été traités par 1 gr.,5 d'amidure de sodium finement pulvérisé, au sein du benzène. Après 6 heures de chauffage au bain-marie, le produit a été décomposé par l'eau, et l'opération a été terminée comme dans le cas de la diméthyléthylacétonaphnone.

Nous avons ainsi recueilli, après une série de cristallisations dans le benzène et la ligroïne, et rectification du résidu sous pression réduite :

2 gr. d'*amide diméthylbenzylacétique*

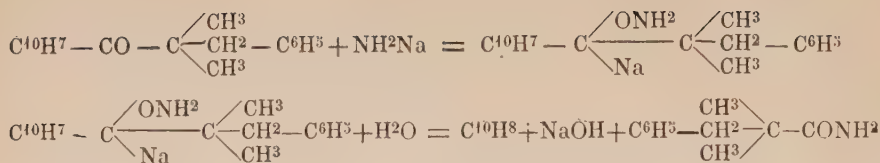


en écailles nacrées, fondant à 62. Cet amide est identique à celui qu'ont obtenu MM. HALLER et BAUER (1) par action de l'amidure de sodium sur la diméthylbenzylacétophénone ;

1 gr.,5 de naphthaline, fondant, après sublimation, à 80 ;

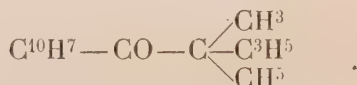
2 gr. de benzyldiméthylacétonaphnone, n'étant pas entrée en réaction.

La coupure, qui n'a, d'ailleurs, pas été intégrale, peut donc être représentée par les équations :



Action de l'amidure de sodium sur l'allyldiméthylacétonaphtone α . Formation d'amide diméthylallylacétique.

10 gr. d'allyldiméthylacétonaphtone α



ont été traités par 2 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé, au sein du benzène. Après 5 heures de chauffage au bain-marie, le produit a été décomposé par l'eau, et l'opération a été terminée, comme il a été dit précédemment.

Nous avons ainsi recueilli, après une série de cristallisations dans le benzène et la ligroïne, et rectification du résidu sous pression réduite :

1 gr. d'allyldiméthylacétonaphtone n'étant pas entrée en réaction ;

3 gr.,5 de naphtaline fondant, après sublimation, à 80 ;

4 gr.,5 d'une amide fondant à 84.

L'analyse de ce produit nous a conduit aux résultats suivants :

0 gr., 1003 de substance nous ont donné 0 gr., 2439 de CO^2 et 0 gr., 0909 de H^2O .

0 gr., 1734 de substance ont dégagé 16 cm^3 , 2 de N, mesuré humide à 20° sous 758 mm.

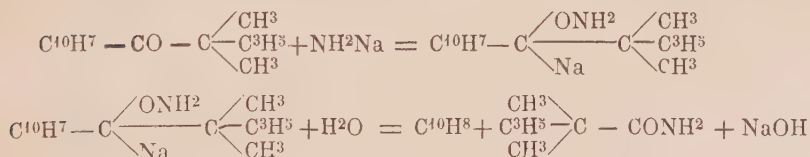
	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{13}ON$.
$C^0/0$	66,30	66,14
$H^0/0$	10,07	10,1
$N^0/0$	10,91	11.

Cette amide diméthylallylacétique $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}^5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} - \text{CONH}^2$

n'est pas identique au produit qu'ont obtenu MM. HALLER et BAUER par action de l'amidure de sodium sur la diméthylallylacétophénone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{array}$. Elle se pré-

sente sous la forme d'écailles nacrées, fondant à 84. Le corps isolé par MM. HALLER et BAUER fond à 92 et le mélange des deux a fondu à 81. Elle est insoluble dans l'eau et la ligroïne, et soluble dans tous les autres dissolvants organiques. Elle décolore instantanément le brome à froid, sans dégagement d'acide bromhydrique.

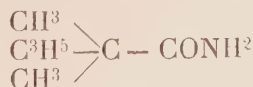
Sous l'action de l'amidure de sodium, l'allyldiméthylacétônaphthone α s'est donc coupée dans le même sens que les autres trialcylacétônaphthones α :



La coupure a, d'ailleurs, été presque intégrale.

Influence de la nature et de la proportion de l'amidure de sodium sur la coupure de l'allyldiméthylacétônaphthone α .

Nous étant proposé, au cours de recherches ultérieures, de préparer une quantité plus considérable d'amide diméthylallylacétique, nous avons reproduit l'opération précédente et, à notre grand étonnement, nous avons obtenu, à côté de la naphthaline, non l'amide



mais un corps fondant à 92, ne décolorant pas le brome et identique à celui dont MM. HALLER et BAUER (1) ont observé la formation dans l'action de l'amidure de sodium sur l'allylacétophénone $C^6H^5 - CO - C \begin{array}{l} \nearrow CH^3 \\ \searrow C^3H^5 \\ \searrow CH^3 \end{array}$.

Devant ce résultat, nous avons cherché à déterminer d'une façon plus précise les conditions dans lesquelles il est possible d'obtenir l'amide diméthylallylacétique et non le produit fondant à 92. Nous avons fait, dans ce but, une série d'essais avec des proportions d'amidure de benzène variables ; dans tous les cas, nous sommes retombés sur le produit fondant à 92.

Nous nous sommes alors souvenu qu'au cours de nos recherches, nous avons substitué à l'amidure de sodium que nous employions primitivement, et qui était obtenu en faisant barbotter, jusqu'à refus, un courant d'ammoniac sec dans du sodium fondu, et maintenu à une température comprise entre 170° et 180°, un produit plus pur et mieux cristallisé, préparé selon les indications de BEILSTEIN (2) et de DE FORCRAND (3), en saturant de gaz ammoniac du sodium fondu et chauffé au-delà de 300°, et que nous avons pu nous-mêmes constater que cet amidure réagissait plus énergiquement et plus rapidement que celui obtenu à une température plus basse.

Nous avons fait alors réagir, dans les mêmes conditions, sur l'allyldiméthylacétonaphtone α , les deux variétés d'amidure de sodium et nous avons observé que le produit préparé à basse température était susceptible de couper cette cétone en naphtaline et amide diméthylallylacétique, tandis que l'autre variété conduisait au corps fondant à 92°, qui est insaponifiable, et, par suite, ne renferme pas de fonction amide, mais contient vraisemblablement une chaîne cycli-

(1) HALLER et BAUER. — *C. R.*

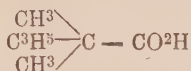
(2) BEILSTEIN et GEUTHER. — *Lieb. Ann.*, t. CVIII, p. 28.

(3) DE FORCRAND. — *C. R.*, t. CXXI, p. 66.

que azotée. Sa constitution est actuellement étudiée par M. HALLER.

Il semble donc résulter, de ces expériences, que les résultats différents auxquels nous a conduit le dédoublement de l'allylacétonaphtone α peuvent être attribués à la nature de l'amidure de sodium employé, ce produit ayant une activité chimique variable, suivant les conditions de sa préparation.

Saponification de l'amide diméthylallylacétique. Formation d'acide diméthylallylacétique :



3 gr. d'amide diméthylallylacétique ont été chauffés au bain-marie avec 3 molécules de potasse en solution alcoolique, à 30 %, pendant une vingtaine d'heures, jusqu'à cessation de tout dégagement ammoniacal. Nous avons ensuite distillé la majeure partie de l'alcool, repris par l'eau le résidu, et épuisé à l'éther pour enlever les traces d'amide n'ayant pas été hydratée.

La solution alcaline, filtrée, a été traitée par l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à acidité franche ; il s'est séparé une huile, qui s'est rassemblée à la surface. Nous avons épuisé à l'éther et le résidu a été soumis à la rectification sous pression réduite ; nous avons recueilli, entre 90-91 sous 20 mm., 2 gr.,5 d'un liquide incolore, à réaction acide.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1676 de substance ont dégagé 0 gr., 4023 de CO^2 et 0 gr., 1552 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^2$
C %/0.....	65,45	65,6
H %/0.....	9,25	9,4

L'acide diméthylallylacétique $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} - \text{COOH}$ est

un liquide très soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, et les carbonates alcalins avec dégagement de gaz carbonique.

Traité par le brome en solution chloroformique, à froid, il le décolore instantanément, sans dégagement d'acide bromhydrique.

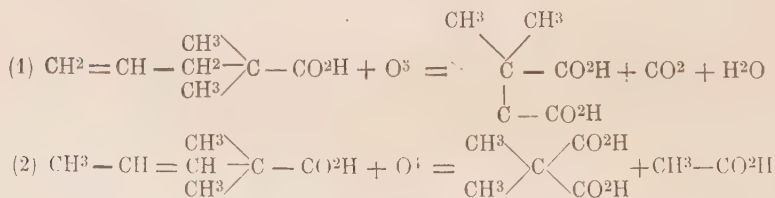
Oxydation de l'acide allyldiméthylacétique.

Cet acide, pouvant, suivant qu'il y a eu, ou non, migration de la double liaison, au cours des opérations précédentes, être représenté par l'une des deux formules :



nous nous sommes proposé de déterminer sa constitution en le soumettant à l'oxydation permanganique.

6 gr. d'acide diméthylallylacétique ont été mis en suspension dans 110 gr. d'eau, contenant 15 gr. d'acide sulfurique concentré, puis nous y avons fait tomber, goutte à goutte, 15 gr. de permanganate de potassium en solution concentrée, c'est-à-dire la quantité théoriquement suffisante, pour fournir l'oxygène nécessaire à l'une des réactions :

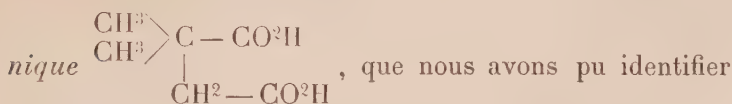


La décoloration a été immédiate, à froid ; vers la fin de l'opération, nous avons chauffé légèrement pour activer

l'oxydation ; il s'est produit un faible dégagement de gaz carbonique. Nous avons ensuite épuisé à l'éther ; puis, après décantation, la solution aqueuse a été exactement neutralisée avec du carbonate de soude et concentrée ; après addition d'acide sulfurique dilué, jusqu'à acidité franche, nous avons de nouveau épuisé à l'éther et les solutions étherées réunies, ont été séchées et évaporées.

Nous avons obtenu ainsi un résidu cristallin qui a été purifié par cristallisation dans l'alcool ; il s'est déposé des prismes fondant à 138.

Nous sommes donc en présence d'*acide diméthylsuccinique*

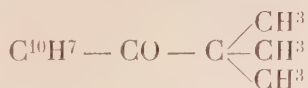


avec un échantillon obligeamment mis à notre disposition par M. BLAISE, et, par suite, notre acide allyldiméthylacétique et son amide peuvent être représentés par les formules :



Action de l'amidure de sodium sur la butyl (tert.) β naphtylbétone. Formation d'amide β naphtoïque.

6 gr. de butyl (tert.) naphtylcétone β



ont été traités par 3 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé, au sein du benzène, en opérant exactement comme il a été dit, à propos des triacylacétonaphtones α , et le dérivé sodé ainsi formé a été décomposé par l'eau. Nous avons obtenu :

1° Une solution aqueuse, alcaline, qui a été filtrée, et additionnée d'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à acidité franche ; par refroidissement, il s'est déposé des aiguilles jaunâtres qui ont été redissoutes dans le carbonate de soude et reprécipitées par l'acide chlorhydrique, ce qui a prouvé leur caractère acide. Après épuisement à l'éther et cristallisation dans le benzène, nous avons recueilli 2 gr., 5 d'acide β naphthoïque, en cristaux blancs, fusibles à 178-179.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1139 de substance ont dégagé 0 gr., 3194 de CO_2 et 0 gr., 0470 de H_2O .

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$
C %/0.....	76,45	76,74
H %/0.....	4,58	4,6

2° Une solution benzénique qui a été concentrée au bain-marie, puis additionnée de quelques centimètres cubes de ligroïne ; il s'est déposé, par refroidissement, une petite quantité d'écaillés nacrées fondant, après recristallisation dans le benzène, à 154 ; elles sont constituées par de l'amide

pivalique $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{C} - \text{CONH}^2$, identique à celui que nous avons obtenu par action de l'amidure de sodium sur la pivalyl α naphtylétone.

Les eaux-mères, concentrées plus complètement, nous ont donné un produit qui a été soumis à plusieurs cristallisations dans le benzène ; nous avons isolé ainsi, à côté d'une faible proportion de naphthaline, environ 1 gr. d'amide β naphthoïque fondant à 199.

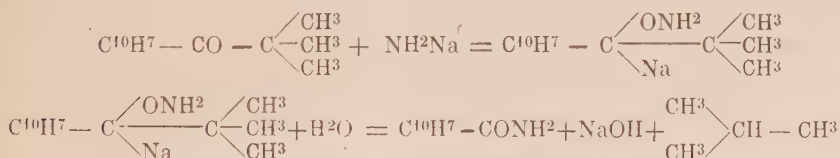
En même temps que l'amide β naphthoïque, il a dû se former un carbure gras de formule $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH} - \text{CH}^3$, l'isobutane ou triméthylméthane.

Pour l'isoler, nous avons traité, de nouveau, 10 gr. de butyl (tert.) β naphthylcétone par l'amidure de sodium, mais au sein du toluène, dissolvant n'émettant pas sensiblement de vapeurs au-dessous de 60°, et nous avons décomposé le produit obtenu par l'eau glacée. Puis, sans décantier, nous avons chauffé légèrement le mélange, et nous avons recueilli sur la cuve à eau les gaz qui se sont dégagés.

Nous avons ainsi obtenu 50 cmc d'un gaz incolore, combustible, soluble dans le benzène et les carbures, sans action sur le brome ; nous sommes donc bien en présence d'un carbure saturé, l'isobutane.

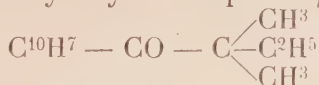
Sous l'action de l'amidure de sodium, la butyl (tert.) β naphthylcétone s'est scindée en majeure partie en amide β naphthoïque, dont une partie a été d'ailleurs saponifiée et en triméthylméthane.

La coupure s'est donc surtout produite en sens inverse de celle que nous avons observée avec l'isomère correspondant :



Action de l'amidure de sodium sur la diméthyléthylacétonaphitone β . Formation d'amide β naphthoïque.

6 gr. de diméthyléthylacétonaphitone β



ont été traités par 2 gr. d'amidure de sodium au sein du benzène, et le dérivé sodé formé a été décomposé par l'eau. Nous avons ainsi obtenu :

1° une solution aqueuse, alcaline, qui, après acidification nette par l'acide chlorhydrique dilué, a fourni de l'acide β naphtoïque, fondant à 178-179;

2° une solution benzénique qui, après concentration, et addition de quelques centimètres cube de ligroïne, nous a donné, à côté d'une faible quantité d'amide diméthyléthylacétique

$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} - \text{CONH}^2$ et de naphthaline, environ 0gr., 6

d'amide β naphtoïque, fondant à 198-199.

En même temps que l'amide naphtoïque, il a dû se for-

mer un carbure gras de formule $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$

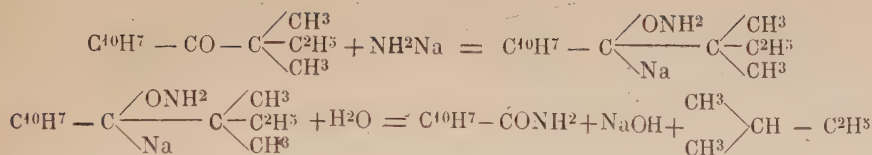
ou méthylbutane.

Pour l'isoler, nous avons traité de nouveau 10 gr. de diméthyléthylacétonaphtone β par l'amidure de sodium, au sein du toluène. Après décomposition par l'eau glacée, la solution toluénique, rapidement décantée, a été chauffée à 60-70°, et les produits qui se sont dégagés ont été condensés dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Nous avons ainsi recueilli quelques centimètres cubes d'un liquide qui a pu être rectifié sous la pression normale et a distillé à 30-31°. Ce liquide, soluble dans le benzène et les carbures, sans action sur le brome, et combustible, est un carbure

saturé $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH} - \text{C}^2\text{H}^5$. Etant donné sa très grande vo-

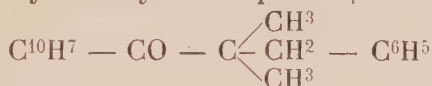
latilité, qui le rend presque gazeux à la température ordinaire, nous n'avons pu le purifier suffisamment pour pouvoir en faire l'analyse.

Sous l'action de l'amidure de sodium, la diméthyléthylacétonaphtone β s'est donc coupée, en majeure partie, en amide β naphtoïque et isopropyléthane ou isopentane.



Action de l'amidure de sodium sur la benzyl-diméthylacétonaphtone β . Formation d'amide β naphtoïque.

6 gr. de benzyl-diméthylacétonaphtone β



ont été traités par 2 gr. d'amidure de sodium, au sein du benzène, et le dérivé sodé formé a été décomposé par l'eau; nous avons ainsi obtenu :

1° une solution alcaline qui, après acidification nette par l'acide chlorhydrique dilué, nous a donné des cristaux d'acide β naphtoïque, fondant, après purification et recristallisation dans le benzène, à 178-179 ;

2° Une solution benzénique qui, après concentration et addition de quelques centimètres cubes de ligroïne, nous a donné, à côté d'une faible quantité d'amide diméthylbenzylacétique, fondant à 62, et de naphtaline, environ 0 gr.7 d'amide β naphtoïque, fondant à 198-199.

En même temps que l'amide β naphtoïque, il a dû se former un carbure aromatique

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}_5$$

ou isobutylbenzène.

Pour l'isoler, nous avons traité de nouveau 6 gr. de diméthylbenzylacétonaphtone β par l'amidure de sodium, au sein du benzène. Après décomposition par l'eau, la solution benzénique a été soumise à une distillation fractionnée, sous la pression normale, dans un appareil à colonne. Les por-

tions qui ont passé au-dessous, de 82 ont été négligées ; le produit qui a distillé au-dessus de 82 a été soumis à l'action d'un mélange réfrigérant énergique (glace et sel) ; la plus grande partie du benzène a cristallisé et a été séparée par essorage rapide. Le résidu a été rectifié plusieurs fois dans un appareil à colonne, en rejetant chaque fois les premières portions qui ont été recueillies. Nous avons pu ainsi isoler 1 gr.,5 d'un liquide à odeur aromatique très prononcée, bouillant à 166-168 sous la pression normale : c'est l'isobutylbenzène.

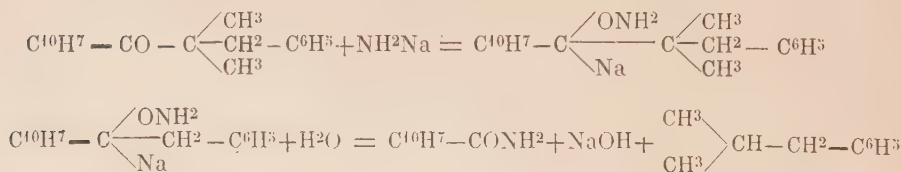
L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1547 de substance ont dégagé 0 gr., 4884 de CO² et 0 gr., 1462 de H²O.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴
C %.....	89,02	89,55
H %.....	10,54	10,45

En raison de la faible quantité de produit que nous avons pu isoler, nous n'avons pas pu pousser plus loin la rectification.

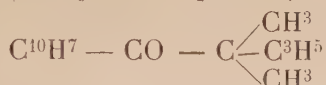
Sous l'action de l'amidure de sodium, la benzyldiméthylacétonaphtone β s'est donc coupée dans le même sens que les autres trialcylacétonaphtones β .



La coupure a été presque intégrale.

Action de l'amidure de sodium sur l'allyldiméthylacétonaphtone β . Formation d'amide β naphtoïque.

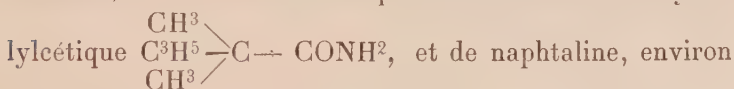
6 gr. d'allyldiméthylacétonaphtone β



ont été traités par 2 gr. d'amidure de sodium, au sein du benzène, et le dérivé sodé formé a été décomposé par l'eau. Nous avons ainsi obtenu :

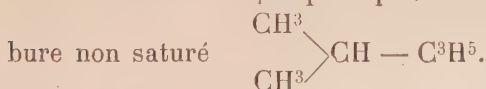
1° une solution alcaline qui, après acidification nette par l'acide chlorhydrique dilué, nous a donné des cristaux d'acide β naphtoïque, fondant, après purification et recristallisation dans le benzène, à 178-179 ;

2° une solution benzénique qui, après concentration et addition de quelques centimètres cubes de ligroïne, nous a donné, à côté d'une faible quantité d'amide diméthylallylcétique



0 gr., 6 d'amide naphtoïque, fondant, après recristallisation dans le benzène, à 198-199.

A côté de l'amide β naphtoïque, il a dû se former un car-



Pour l'isoler, nous avons traité 6 gr., d'allyldiméthylacétonaphtone β par l'amidure de sodium, au sein d'une faible quantité de toluène sec, réactif bouillant notablement plus haut que le carbure cherché. Après décomposition par l'eau glacée, la solution étherée, rapidement décantée et séchée, a été soumise à une série de rectifications dans un appareil à colonne, en éliminant chaque fois les dernières portions qui ont distillé. Nous avons pu ainsi isoler 2 à 3 gr. d'un liquide très mobile, à odeur forte, bouillant

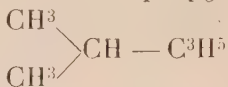
à 72-73, sous la pression normale, décolorant instantanément le brome, sans dégagement d'acide bromhydrique.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,1501 de substance ont dégagé 0 gr.,4687 de CO² et 0 gr.,1820 de H²O.

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹²
C ⁰ / ₀	85,13	85,71
H ⁰ / ₀	14.	14,29

Le carbure ainsi obtenu est donc bien un hêxylène, c'est le *diméthylallylméthane* ou *isopropylpropylène*



Oxydation du diméthylallylméthane.

Pour déterminer la constitution de ce carbure, et en particulier la place de la double liaison dans sa molécule, nous l'avons soumis à l'oxydation permanganique.

2 gr. de carbure ont été mis en suspension dans 40 gr. d'eau contenant 8 gr. d'acide sulfurique concentré, puis nous y avons fait tomber, goutte à goutte, 8 gr. de permanganate de potassium, en solution diluée, c'est-à-dire la quantité juste suffisante pour avoir la réaction :



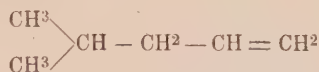
La décoloration a été immédiate à froid ; vers la fin de l'opération, nous avons chauffé légèrement pour activer l'oxydation. Il s'est produit un dégagement de gaz carbonique et la solution aqueuse a présenté l'odeur caractéristique des acides valérianiques. Après épuisement à l'éther et évaporation du dissolvant, nous avons recueilli environ 1 gr. d'un liquide à odeur désagréable, bouillant à 174, sous la pression normale.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,1497 de substance ont dégagé 0 gr.,3541 de CO² et 0 gr.,1332 de H²O.

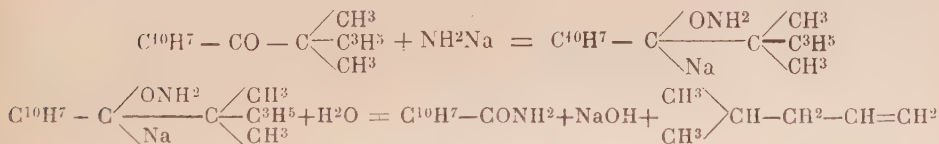
	Trouvé	Calculé pour C ⁵ H ¹⁰ O ²
C %.....	58,54	58,82
H %.....	9,95	9,80

Nous sommes donc en présence d'acide isovalérianique
 $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \rangle \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$, notre carbure répond donc bien
à la formule :

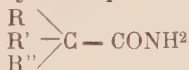


C'est l'*isopropylpropylène*, ou *diméthylallylméthane*,
ou *2. méthylpentène*, qui n'avait pas encore été décrit
jusqu'à ce jour.

L'action de l'amidure de sodium sur l'allyldiméthyla-
cétônaphtone β peut donc être représentée par l'équa-
tion :



En résumé, les triacylacétophénones α, traitées par
l'amidure de sodium, se sont dédoublées suivant une réac-
tion analogue à celle qu'ont observée MM, HALLER et
BAUER (1), dans le cas des triacylacétophénones : il s'est
formé un amide triacylacétique :



et de la naphthaline. La nature des résidus alcooliques,
fixés sur la molécule d'acétylnaphtaline, ne semble pas

(1) Mad. RAMART-LUCAS. — Loc. déj. cit.

influer sur le sens de la coupure qui n'a pas varié, même dans le cas, où le poids moléculaire de l'un de ces résidus a été très élevé (Benzyl $C^6H^5 - CH^2-$).

Avec les trialcoylacétonaphtones β au contraire, la réaction a été un peu plus complexe, et nous avons obtenu surtout de l'amide β naphthoïque, qui a été d'ailleurs en partie saponifiée par la soude naissante, et un carbure gras

de la forme $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \diagup \diagdown CH$, qui a été en général assez pénible à isoler.

Ces résultats sont d'accord avec ceux qu'avait obtenus Madame RAMART-LUCAS (1), en partant des phénylnaphtylcétones.

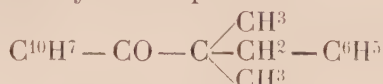
Cette réaction de l'amidure de sodium sur les trialcoyl-naphtylcétones et les arylnaphtylcétones permet donc de reconnaître aisément, lorsqu'on se trouve en présence d'une semblable cétone, si elle appartient à la série α ou β naphthalénique.

CINQUIÈME PARTIE.

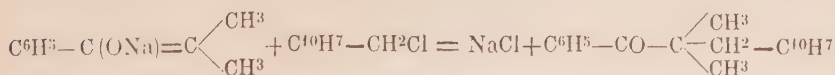
Sur quelques cétones isomères des benzyl- diméthylacétonaphtones : les diméthyl 1.1. benzoyl 1. naphtyl 2. éthane.

Diméthyl 1.1. benzoyl 1. naphtyl 2. éthane.

Cette cétone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{smallmatrix} - \text{C}^{10}\text{H}^7$ α , isomère
de la benzyldiméthylacétonaphtone



a été obtenue par nous en faisant réagir la méthylnaphtaline chlorée $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}^2\text{Cl}$ sur l'isopropylphénylcétone sodée :



I. — Préparation de la méthylnaphtaline α chlorée.

Ce produit a été obtenu pour la première fois par SCHERLER (1) en chlorant directement de la méthylnaphta-

(1) SCHERLER. — *Ber.*, XXIV, p. 3930.

line α , à l'ébullition ; mais, dans cette préparation, à côté d'une forte proportion de méthylnaphtaline chlorée dans le noyau $C^{10}H^6Cl-CH^3$, et de goudron, on n'obtient qu'une faible quantité de l'isomère $C^{10}H^7-CH^2Cl$.

Aussi avons-nous cherché à préparer ce dérivé en éthérifiant l'alcool correspondant $C^{10}H^7-CH^2OH$ au moyen du chlorure de thionyle.

a) *Préparation de l'alcool α naphtoïque* $C^{10}H^7-CH^2OH$. — Nous avons employé, dans ce but, la méthode de GRIGNARD (1), en faisant réagir le trioxyméthylène sur l' α naphtylbromure de magnésium.

50 gr. d' α naphtylbromure de magnésium, préparés comme il a été dit au début de ce travail, ont été chauffés quinze heures en solution étherée assez concentrée avec 7 gr. de trioxyméthylène finement pulvérisé et bien sec ; il s'est séparé au fond du ballon un produit visqueux, jaunâtre, qui s'est rapidement solidifié en une masse dure et volumineuse ; ce produit a été traité par l'eau glacée additionnée de 2 % d'acide chlorhydrique, en agitant fortement ; la solution étherée, décantée et séchée sur du sulfate de soude, a été privée d'éther par évaporation, et le résidu a été rectifié sous pression réduite.

Nous en avons retiré, à côté d'une certaine quantité de naphtaline, 20 gr. d'une huile incolore, bouillant à 163-166 sous 15 mm. et se solidifiant par refroidissement en une masse cristalline, fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 59. Ce produit, identique à celui obtenu par BAMBERGER (2) à partir de la naphthobenzylamine α $C^{10}H^7-CH^2-NH^2$, est constitué par l'alcool α naphtoïque pur. Le rendement est de 60 %.

b) *Ethérification de l'alcool α naphtoïque au moyen du chlorure de thionyle.* — 20 gr. d'alcool α naphtoïque, dilués

(1) TISSIER et GRIGNARD. — *C. R.*, t. CXXXIV, p. 107.

(2) BAMBERGER et LODTER. — *Ber.*, XXI, p. 258.

dans une égale quantité de ligroïne sèche, ont été additionnés peu à peu, à froid, de 12 gr. de chlorure de thionyle pur. La réaction a été très vive, accompagnée d'un violent dégagement d'acide chlorhydrique et de gaz sulfureux ; quand ce dégagement a commencé à diminuer, nous avons achevé l'éthérisation par un léger chauffage au bain-marie.

Le produit obtenu a été maintenu une heure dans le vide, de façon à éliminer tout l'excès de chlorure de thionyle n'ayant pas réagi, et le résidu a été rectifié sous pression réduite.

Nous avons recueilli, vers 170 sous 15 mm., 20 gr. d'un liquide incolore, à odeur forte et assez désagréable, identique au produit obtenu par chloruration directe de la méthyl-naphtaline bouillante : c'est la méthyl-naphtaline monochlorée α $C^{10}H^7-CH^2Cl$.

ANALYSE.

0 gr.,2131 de substance ont donné une quantité de $CaCl^2$ correspondant à 10 cm.,05 de solution 1/10 normale de NO^3Ag .

Cl = 0 gr.,04277.

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^9Cl$
Cl ⁰ / ₀	20,07	20,11

II. — Préparation du diméthyl 1.1. benzoyl 1. α naphthyl. 2. éthane.

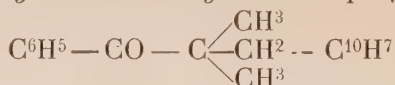
16 gr. d'isopropylphénylcétone $C^6H^5-CO-CH \begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$

ont été dissous dans 80 gr. de benzène sec et additionnés de 4 gr.,5 d'amidure de sodium finement pulvérisé ; après disparition de tout l'amidure, nous avons ajouté peu à peu 20 gr. de méthyl-naphtaline monochlorée α $C^{10}H^7-CH^2Cl$, dissoute dans l'éther anhydre, et nous avons chauffé 8 heures au bain-marie ; nous avons ensuite terminé l'opé-

ration, comme dans le cas des triacylacétonaphtones. Le produit brut ainsi obtenu a été rectifié sous pression réduite ; nous en avons retiré, à 240-245 sous 17 mm., 25 gr. d'une huile jaunâtre, très visqueuse, se solidifiant par un refroidissement énergique en une masse cristalline, qui a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool ; nous avons finalement obtenu 20 gr. de cristaux fondant à 75. C'est le diméthyl 1. 1. benzoyl 1. α naphthyl 2. éthane.

A côté de ce produit, nous avons pu isoler une certaine quantité d'isopropylphénylcétone et de méthyl-naphtaline α monochlorée $C^{10}H^7CH^2CL$ n'ayant pas réagi.

Le diméthyl 1. 1. benzoyl 1. α naphthyl 2. éthane



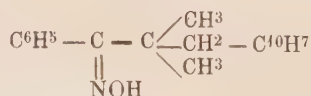
se présente donc sous la forme de cristaux fondant à 75, bouillant à 240-245 sous 15-17 mm., soluble dans les dissolvants organiques. Traitée par l'acide picrique en solution alcoolique, cette cétone ne donne pas de picrate.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,4367 de substance ont dégagé 0 gr.,4371 de CO^2 et 0 gr.,0861 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{20}O$
C %.....	87,19	87,4
H %.....	6,99	6,9

Oxime du diméthyl 1. 1. benzoyl 1. α naphthyl 2. éthane.



Cette oxime, préparée au moyen du réactif de Crismer, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 195.

ANALYSES.

0 gr.,1802 de substance ont donné 0 gr.,5503 de CO² et 0 gr.,1134 de H²O.

0 gr.,2417 de substance ont dégagé 8 cm³,8 de N, mesuré humide à 18° sous 758 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²¹ ON
C %.....	83,2	83,3
H %.....	7	6,9
N %.....	4,3	4,6

III.— Action de l'amidure de sodium sur le diméthyl 1. 1. benzyl 1. α naphthyl 2. éthane.

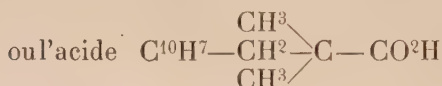
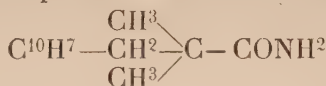
6 gr. de diméthyl 1. 1. benzyl 1. α naphthyl 2. éthane ont été dissous dans 40 gr. de benzène ou de toluène secs et additionnés de 2 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. Après 5 heures de chauffage à l'ébullition, le produit a été traité par l'eau et décanté.

1° La solution alcaline a été filtrée, puis additionnée d'acide chlorhydrique dilué jusqu'à réaction nettement acide ; elle s'est troublée légèrement ; après épuisement à l'éther, nous avons obtenu environ 0 gr.,4 de cristaux fondant à 120-121, après recristallisation et sublimation ; ils sont constitués par de l'acide benzoïque ; le mélange de ces cristaux avec de l'acide benzoïque pur a encore fondu à 121.

2° La solution benzénique, concentrée et additionnée d'une petite quantité de ligroïne, n'a rien laissé cristalliser ; après évaporation et distillation du résidu sous pression réduite, nous avons recueilli la presque totalité de la cétone mise en réaction, fondant à 75.

Nous avons recommencé la réaction au sein du toluène et du xylène : nous n'avons jamais obtenu de coupure bien nette ; nous n'avons pu isoler que des traces d'acide ben-

zoïque. Nous avons espéré, dans cette réaction, obtenir par analogie avec ce qui se passe dans le cas des trialcylacétophénonés étudiées par MM. HALLER et BAUER (1), l'amide

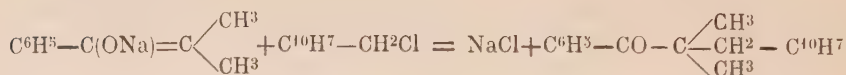


Les résultats n'ont pas répondu à notre attente ; nous n'avons jamais obtenu trace de cet amide, ni de cet acide.

Diméthyl 1. 1. benzoyl 1. β naphtyl 2. éthane.

Cette cétone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{CH}^3 \end{array} \text{CH}^2 - \text{C}^{10}\text{H}^7$ β a été

obtenue par nous en faisant réagir la méthylnaphtaline monochlorée β $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}^2\text{Cl}$ sur l'isopropylphénylcétone sodée.



I. — Préparation de la β méthylnaphtaline chlorée.

Ce produit a été obtenu par SCHULZE (2) en chlorant directement la méthylnaphtaline β , à l'ébullition. Nous l'avons préparé en étherifiant l'alcool correspondant β $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}^2\text{OH}$ au moyen du chlorure de thionyle.

a) Préparation de l'alcool β naphtoïque $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}^2\text{OH}$.

Nous avons employé, dans ce but, la méthode GRIGNARD (3) en faisant réagir le trioxyméthylène sur le β naphtylbro-

(1) HALLER et BAUER.— Loc. cit.

(2) SCHULZE.— Ber., XVII, p. 1529.

(3) TISSIER et GRIGNARD.— Loc. cit.

mure de magnésium, préparé lui-même comme il a été dit au début de ce travail :

50 gr. de β naphtylbromure de magnésium ont été chauffés 15 heures, en solution étherée, avec 7 gr. de trioxyméthylène finement pulvérisé et bien sec : il s'est séparé au fond du ballon un produit visqueux, à demi solide, volumineux. Après traitement par l'eau glacée, additionnée de 2 % d'acide chlorhydrique et décantation, la solution étherée a été lavée, séchée et évaporée, et le résidu rectifié sous pression réduite.

Nous en avons retiré, à côté d'une certaine quantité de naphthaline fondant à 80, 15 gr. d'une huile incolore, bouillant à 166-170, sous 16 mm., et se solidifiant par refroidissement en une masse cristalline fondant, après recristallisation dans l'alcool à 81. Ce produit, identique à celui obtenu par BAMRERGER et BOCKMANN (1), à partir de la β naphthobenzylamine $C^{10}H^7-CH^2-NH^2$, est constitué par de l'alcool β naphthoïque pur.

b). — *Ethérisation de l'alcool β naphthoïque au moyen du chlorure de thionyle.*

20 gr. d'alcool β naphthoïque, dilués dans une égale quantité de ligroïne sèche, ont été additionnés peu à peu à froid, de 12 gr. de chlorure de thionyle pur. La réaction a été vive, accompagnée d'un abondant dégagement de gaz sulfureux et d'acide chlorhydrique ; quand ce dégagement a commencé à s'arrêter, nous avons achevé l'éthérisation par un léger chauffage au bain-marie. Le produit obtenu a été maintenu une heure dans le vide, de façon à éliminer tout le chlorure de thionyle en excès et le résidu a été rectifié sous pression réduite. Nous avons recueilli, à 170-175 sous 15 mm., 20 gr. d'un liquide incolore, à odeur forte et désagréable, se solidifiant par refroidissement en une masse cristalline fondant, après

(1) BAMRERGER et BOCKMANN. — Ber., XX, p. 1118.

recristallisation dans l'alcool, à 46-47. Ce produit, qui a été identifié avec celui obtenu par nous en saturant de chlore la méthylnaphtaline β bouillante, est constitué par le chlorure β $C^{10}H^7 - CH^2 Cl$.

II. — Préparation du diméthyl 1. 1 benzoyl 1, β naphtyl 2. éthane.

16 gr. d'isopropylphénylcétone $C^6H^5-CO-CH \begin{smallmatrix} \swarrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{smallmatrix}$ ont été dissous dans 80 gr. de benzène sec et additionnés de 4 gr.,5 d'amidure de sodium finement pulvérisé; après deux heures de chauffage au bain-marie et cessation de tout dégagement ammoniacal, nous avons ajouté peu à peu 20 gr. de méthylnaphtaline monochlorée β $C^{10}H^7 - CH^2 Cl$, dissoute dans du benzène sec; puis nous avons chauffé huit heures au bain-marie et continué comme dans le cas du diméthyl 1. 1. benzoyl 1. α naphtyl 2. éthane. Le produit brut ainsi obtenu a été rectifié sous pression réduite; nous en avons retiré, à 240-246, sous 16 mm., 25 gr. d'une huile jaunâtre, visqueuse, ne cristallisant pas par refroidissement, même énergique.

L'analyse nous a donné les résultets suivants :

0 gr.,1335 de substance ont dégagé 0 gr.,4271 de CO^2 et 0 gr.,0817 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{20}O$
$C \%$	87,23	87,4
$H \%$	6,87	6,9

Cette cétone, s'altérant par distillation, même sous pression très réduite (14 mm.), nous n'avons pu pousser plus loin sa rectification.

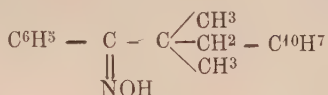
Le diméthyl 1. 1. benzoyl 1. β naphtyl 2. éthane,

$C^6H^5 - CO - C \begin{smallmatrix} \swarrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{smallmatrix} - CH^2 - C^{10}H^7 \beta$, se présente donc sous

la forme d'une huile peu colorée, bouillant à 240-245 sous 15 mm. avec décomposition partielle, soluble dans les dissolvants organiques ; traitée par l'acide picrique en solution alcoolique, cette cétone ne donne pas de picrate.

A côté de ce produit, nous avons pu isoler une certaine quantité d'isopropylphénylcétone et de méthylnaphtaline monochlorée β $C^{10}H^7 - CH^2Cl$ n'ayant pas réagi.

Oxime du diméthyl 1. 1. benzoyl 1. β naphtyl 2. éthane.



Cette oxime, préparée au moyen du réactif de Crismer, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 192-193.

ANALYSES.

9 gr.,1566 de substance ont donné 0 gr.,4735 de CO^2 et 0 gr.,0989 de H^2O .

0 gr.,1824 de substance ont dégagé 6 cm³,5 de N, mesuré humide à 18° sous 758 mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{21}ON$
C %/0.....	82,92	83,3
H %/0.....	7,02	6,9
N %/0.....	4,17	4,6

Action de l'amidure de sodium sur le diméthyl 1. 1. benzoyl 1. β naphtyl 2. éthane.

6 gr. de diméthyl 1. 1. benzoyl 1. β naphtyl 2. éthane ont été dissous dans 40 gr. de benzène sec et additionnés de 2 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. Après 5 heures de chauffage, le produit a été décomposé par l'eau et décanté :

1° La solution benzénique a été concentrée au bain-marie ; par refroidissement, elle n'a rien laissé cristalliser ; après évaporation et distillation du résidu sous pression réduite, nous avons retrouvé inaltérée la presque totalité de la cétone mise en réaction.

2° La solution alcaline, filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à acidité franche, ne s'est pas troublée sensiblement ; néanmoins, après épuisement à l'éther, nous avons obtenu une faible quantité d'acide benzoïque, fondant à 121.

Nous avons recommencé l'opération au sein du toluène et du xylène, nous n'avons pas plus obtenu de coupure nette que dans le cas du diméthyl 1. 1. benzoyl 1. α naph-tyl 2, éthane ; nous n'avons pu isoler que des traces d'acide

benzoïque. L'amide $C^{10}H^7-\overset{\text{CH}^3}{\underset{\text{CH}^3}{\text{CH}^2}}-\text{C}-\text{CONH}^2$ et l'acide

$C^{10}H^7-\overset{\text{CH}^3}{\underset{\text{CH}^3}{\text{CH}^2}}-\text{C}-\text{CO}^2\text{H}$, que nous avons espéré obtenir,

ne se sont pas formés.

SIXIÈME PARTIE.

Sur quelques dicétones naphthaléniques : les diméthylnaphtoylacétophénones.

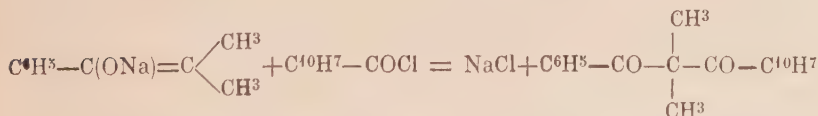
Diméthyl α naphtoylacétophénone.

Cette cétone α $C^{10}H^7-CO-C \begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix} -C^6H^5$ peut théo-

riquement s'obtenir par deux procédés :

1° Par action du chlorure de benzyle sur l'isopropyl-naphtylcétone α sodée ; mais, par cette méthode, nous n'avons obtenu que de très mauvais résultats.

2° Par action du chlorure d' α naphtoyle sur l'isopropyl-phénylcétone sodée :



15 gr. d'isopropylphénylcétone ont été traités par 4 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé au sein du benzène ; après disparition de tout l'amidure, nous avons ajouté peu à peu une solution benzénique de chlorure d' α naphtoyle (20 gr.), obtenu lui-même par action à chaud

du chlorure de thiönyle sur l'acide α naphthoïque. La réaction a été très vive, et il s'est formé un abondant dépôt de chlorure de sodium, qui a provoqué la prise en masse de tout le contenu du ballon ; pour achever la réaction, nous avons chauffé quelques instants au bain-marie, puis nous avons décomposé le produit obtenu par l'acide acétique dilué et froid. La solution benzénique, décantée, a été agitée, à plusieurs reprises, avec du carbonate de soude dilué pour dissoudre l'acide α naphthoïque, provenant de l'excès de chlorure d'acide, puis séchée sur du sulfate de soude anhydre.

Après évaporation de la totalité du benzène, nous avons obtenu un produit très visqueux, qui a été redissous dans la quantité minimum d'éther anhydre et additionné de ligroïne ; il s'est déposé rapidement des cristaux peu solubles dans l'alcool, et qui ont été purifiés par plusieurs cristallisations dans le benzène bouillant. Nous avons isolé ainsi environ 8 gr. de cristaux blancs fondant à 142-143.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,0916 de substance ont dégagé 0 gr.,2799 de CO^2 et 0 gr.,0504 de H^2O .

Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^2$
83,28	83,44
6,1	5,9

Traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude, ou par le réactif de Crismer, ce produit n'a pas donné d'oxime. Dissous dans une petite quantité d'alcool absolu et additionné d'éthylate de sodium, puis de quelques gouttes d'eau, il est resté inaltéré.

Traité par la potasse en solution aqueuse, il ne s'est décomposé qu'à l'ébullition et la solution alcaline acidifiée, par l'acide chlorhydrique dilué, nous a donné un mélange

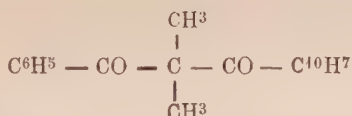
d'acides fondant mal à 135-140. Par plusieurs traitements à l'eau bouillante, nous avons isolé de ce mélange de l'acide benzoïque fondant à 120 et de l'acide α naphthoïque fondant à 159-160.

A côté de ces acides, nous avons obtenu, par épuisement à l'éther de la solution alcaline, un liquide visqueux à odeur d'isopropylphénylcétone dont nous avons pu extraire, à côté de cette cétone, caractérisée par son oxime, de l'isopropyl-naphthylcétone α , donnant un picate fondant à 67.

Cette décomposition par la potasse nous a conduit à admettre, malgré l'absence d'oxime, que le produit obtenu

correspond non à l'éther énolique : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$, mais
 $\text{O} - \text{CO} - \text{C}^{10}\text{H}^7 \alpha$

bien à la forme cétonique.



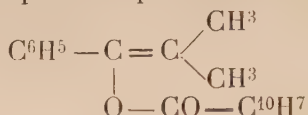
La *diméthyl α naphthoylacétophénone* se présente donc sous la forme de cristaux blancs, fondant à 142-143, très peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther et le benzène.

A côté de cette dicétone, nous avons obtenu, dans les eaux-mères éthérées, un autre produit visqueux et incristallisable, même après décoloration par le noir animal; soumis à la distillation sous pression réduite, il s'est entièrement décomposé au-dessus de 200°. Cette huile, traitée par la potasse caustique, s'est dédoublée, dès la température de 30-40°, avec mise en liberté d'isopropylphénylcétone et d'acide naphthoïque.

Dissoute dans une petite quantité d'alcool absolu et additionnée d'éthylate de sodium, puis de quelques gouttes d'eau, elle s'est également dédoublée en isopropylphényl-

cétone et en acide α naphtoïque dont le sel de sodium, insoluble dans l'alcool, s'est déposé peu à peu.

Ces produits de décomposition semblent caractériser dans ce liquide visqueux la présence de l'éther énolique



mais, étant donné son instabilité, il ne nous a pas été possible de l'isoler à l'état de pureté.

Ces résultats sont analogues à ceux qu'ont obtenus MM. HALLER et BAUER (1), en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur l'isopropylphénylcétone sodée, mais ces auteurs ont pu isoler et caractériser les deux isomères.

Diméthyl β naphtoylacétophénone.

Cette cétone $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{CH}^3 \end{array} \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ peut théori-

quement s'obtenir par deux procédés :

1° par action du chlorure de benzoyle sur l'isopropyl-naphtylcétone β sodée ; mais, comme dans le cas de l'isomère α , nous n'avons obtenu par cette méthode que de très mauvais résultats ;

2° par action du chlorure de naphtoyle β , sur l'isopropylphénylcétone sodée :

15 gr. d'isopropylphénylcétone ont été traités par 4 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé au sein du benzène ; après disparition de tout l'amidure, nous avons ajouté peu à peu une solution benzénique de chlorure de β naphtoyle (20 gr.), obtenu lui-même par action à chaud du chlorure de thionyle sur l'acide β naphtoïque, et nous avons terminé

(1) HALLER et BAUER. — Loc. cit.

l'opération comme il a été dit à propos de l' α naphtoyldiméthylacétophénone.

Après évaporation de la totalité du benzène, nous avons obtenu un résidu huileux, qui a été redissous dans la quantité minimum d'éther anhydre et additionné de ligroïne ; il s'est déposé rapidement un produit cristallin qui a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool ; nous avons isolé ainsi environ 12 gr. d'aiguilles blanches fondant à 99-100.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,4157 de substance ont dégagé 0 gr.,3542 de CO^2 et 0 gr.,0602 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^2$
C %.....	83,49	83,4
H %.....	5,86	5,9

Traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine ou le réactif de Crismer, ce produit n'a pas donné d'oxime.

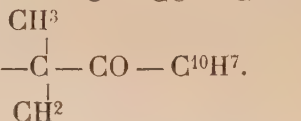
Dissous dans une petite quantité d'alcool absolu, et additionné d'éthylate de sodium, puis de quelques gouttes d'eau, il est resté inaltéré.

Traité par la potasse en solution aqueuse, il ne s'est décomposé qu'à l'ébullition, et la solution alcaline, acidifiée par l'acide chlorhydrique dilué, nous a donné un mélange d'acides fondant mal vers 140. Par plusieurs traitements à l'eau bouillante, nous avons pu isoler de ce mélange de l'acide benzoïque fondant à 120, et de l'acide β naphtoïque fondant à 178-179.

A côté de ces acides, nous avons obtenu, par épuisement à l'éther de la solution alcaline, un liquide visqueux dans lequel nous avons pu caractériser, au moyen de leurs oximes, l'isopropylphénylcétone et l'isopropyl-naphtylcétone β .

Cette décomposition par la potasse nous a conduit à

admettre, malgré l'absence d'oxime, que le produit obtenu correspond non à l'éther énolique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$, mais



à la forme dicétonique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{matrix}-\text{CO}-\text{C}^{10}\text{H}^7$.

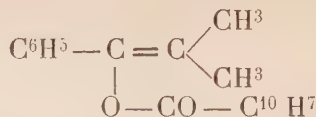
La *diméthyl β naphtoylacétophénone* se présente donc sous la forme de belles aiguilles blanches fondant à 99-100, solubles dans tous les dissolvants organiques; contrairement à son isomère α, cette cétone distille, sans décomposition, sous pression réduite; elle bout à 235-240 sous 14-15 mm.

À côté de cette dicétone, nous avons obtenu, dans les eaux-mères étherées, un autre produit visqueux et incristallisable, même après décoloration par le noir animal. Soumis à la distillation sous pression réduite, il s'est entièrement décomposé vers 200.

Traité par la potasse caustique, il s'est dédoublé, dès la température de 50°, en acide β naphtoïque et isopropylphénylcétone.

Dissous dans une petite quantité d'alcool absolu et additionné d'éthylate de sodium, puis de quelques gouttes d'eau, il s'est également dédoublé en isopropylphénylcétone et acide β naphtoïque dont le sel de sodium, très peu soluble dans l'alcool, s'est déposé peu à peu.

Ces produits de dédoublement semblent caractériser, dans ce liquide visqueux, la présence de l'éther énolique

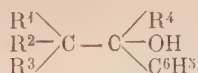


mais, pas plus que dans le cas de l'isomère α, il ne nous a pas été possible d'isoler ce produit à l'état de pureté.

SEPTIÈME PARTIE.

Action des dérivés organomagnésiens sur les triméthylacétonaphtones.

On sait, depuis les travaux de Mme RAMART-LUCAS (1), que les trialcylacétophénone, qui donnent, malgré leur chaîne très ramifiée, des oximes et des semicarbazones, réagissent normalement sur les dérivés organomagnésiens : il y a formation de carbinols tertiaires, répondant à la formule générale :



et se présentant sous la forme de liquides peu mobiles, se déshydratant aisément, souvent même par simple distillation à la pression ordinaire.

Nous nous sommes proposé de condenser de même les triméthylacétonaphtones α et β avec quelques combinaisons organomagnésiennes, et d'isoler les carbinols correspondants.

M. GRIGNARD (2) a, en effet, montré que l'acéthylnaphtaline α , réagissant sur le méthyliodure de magnésium,

(1) Mme RAMART-LUCAS. — Thèse de Doctorat.

(2) GRIGNARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, XXV, p. 497.

donne l' α naphtyldiméthylcarbinol $C^{10}H^7 - C(OH) \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$,
fondant à 75, tandis qu'avec la β acétylnaphtaline on
obtient directement le carbure $C^{10}H^7 - C \begin{matrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$, liquide
visqueux cristallisant difficilement, et fondant alors à 45°.

En condensant cette même cétone avec l'isoamyliodure de magnésium, M. GRIGNARD a isolé le carbure β

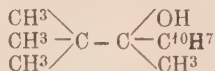
$C^{10}H^7 - C \begin{matrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown C^{15}H^{11} \end{matrix}$, liquide visqueux et incristallisable, bouillant à 178 sous 10 mm.

Cet auteur en a conclu que les β naphtylcarbinols tertiaires étaient absolument instables.

Il y avait donc lieu de rechercher si la fixation, sur la molécule de β acétylnaphtaline, de résidus alcooliques en augmentant le poids moléculaire, ne donnerait pas aux β carbinols correspondants une plus grande stabilité.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la butyl (tert.) naphtylcétone α .

α Naphtyl 2, diméthyl 3.3., butanol 2.



15 gr. d'iodure de méthyle ont été dissous dans l'éther anhydre et additionnés de 2 gr., 5 de magnésium; après disparition complète du métal, nous avons fait tomber, par petites portions, dans le mélange, 20 gr. de butyl (tert.) α naphtylcétone en solution dans de l'éther anhydre, la réaction a été peu vive, mais suffisante néanmoins pour provoquer l'ébullition de l'éther, et le composé organomagnésien formé, soluble dans l'éther, ne s'est pas déposé.

Après l'introduction de toute la cétone, nous avons chauffé 3 heures au bain-marie, puis décomposé le dérivé magnésien obtenu, en versant le liquide dans de l'eau glacée, additionnée d'acide chlorhydrique.

Nous avons ensuite repris par l'éther, puis la solution étherée a été lavée à l'eau et au carbonate de soude, et séchée sur du sulfate de soude ; après évaporation du dissolvant au bain-marie, le résidu a été distillé sous pression réduite.

Nous avons ainsi recueilli, entre 185-190 sous 15 mm., 16 gr. d'un liquide visqueux, à peine coloré, qui, après plusieurs rectifications, a passé entièrement entre 190-192 sous 15 mm.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,1579 de substance ont dégagé 0 gr.,4859 de CO^2 et 0 gr.,1278 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{O}$
C %.....	83,95	84,23
H %.....	8,94	8,77

L'*α* naphtyl 2. diméthyl 3.3. butanol 2 se présente donc sous la forme d'un liquide très visqueux, ne cristallisant pas, même dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de sodium ; chauffé à la pression ordinaire, il se déshydrate à une température voisine de 250° ; la fonction alcoolique ne peut y être mise en évidence par ses réactifs habituels ; traité par le chlorure de benzoyle et la soude, il ne donne pas d'éther ; il ne se combine pas non plus à l'isocyanate de phényle pour former une phényluréthane.

Oxydation par l'acide chromique de l'*α* naphtyl 2. diméthyl 3.3. butanol 2.

Nous avons traité 5 gr. de cet alcool en solution acétique par 6 gr. d'acide chromique, c'est-à-dire par la quan-

tité correspondant à 4 at. d'oxygène, pour 1 mol. de carbinol.

La liqueur s'est rapidement échauffée en devenant brune, en même temps qu'il se dégageait une petite quantité d'anhydride carbonique.

Après avoir ajouté tout l'acide chromique, nous avons chauffé deux heures au bain-marie pour achever l'oxydation ; la solution a pris peu à peu une teinte nettement verte. Nous avons ensuite ajouté de l'eau et épuisé plusieurs fois à l'éther et la solution étherée a été lavée au carbonate de soude, séchée et décantée ; nous avons ainsi obtenu :

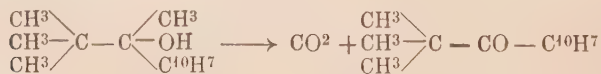
1° une liqueur alcaline qui, additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à acidité franche, a laissé déposer une très faible quantité d'acide α naphtoiue fondant à 178 ;

2° une liqueur étherée qui a été évaporée, et le résidu distillé sous pression réduite ; nous avons recueilli ainsi, entre 183-186 sous 15 mm., 3 gr. d'une huile se prenant en masse par refroidissement : ce produit, purifié par cristallisation dans l'alcool, a fondu à 76° et a été identifié avec la butyl (tert.) naphtylcétone α .

Ces résultats sont bien conformes à ceux que pouvait donner un carbinol de formule

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{C} - \text{C} (\text{OH}) \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{C}^{10}\text{H}^7 \end{array},$$

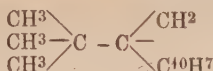
l'oxydation s'étant portée sur le groupe méthyle, voisin de la fonction alcool.



L'oxydation ultérieure du groupe pseudobutyle, plus résistant, a donné naissance à l'acide α naphtoiue.

Déshydratation de l' α naphtyl 2. diméthyl 3.3. butanol 2.

Obtention de l' α naphtyl 2. diméthyl 3.3. butène 1.



Nous avons utilisé comme déshydratant, ainsi que l'a indiqué Mme RAMART-LUCAS (1), le mélange à volumes égaux d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle.

L'alcool à déshydrater a été chauffé avec ce mélange pendant deux ou trois heures, jusqu'à ce que le produit de la réaction ait commencé à brunir, puis l'on a abandonné le tout pendant quelques jours. La solution, d'abord homogène, est devenue louche, mais sans se séparer nettement en deux couches distinctes.

Après traitement par l'eau et l'éther, la solution éthérée a été lavée, séchée et évaporée. Le résidu, distillé sous pression réduite, nous a donné, entre 168-175 sous 14-16 mm., un liquide qui, après plusieurs rectifications, a passé entièrement entre 170-172 sous 15 mm., puis s'est lentement solidifié en prismes fondant, après recristallisation dans la ligroïne, à 71.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,1228 de substance ont dégagé 0 gr.,4103 de CO² et 0 gr.,0973 de H²O.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸
C %/0.....	91,1	91,43
H %/0.....	8,8	8,57

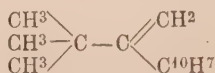
L' α naphtyl 2. diméthyl 3.3. butène 1. se présente donc sous la forme de beaux prismes, fondant à 71-72, solubles dans les dissolvants organiques, et décolorant à froid le brome et le permanganate de potassium.

(1) Mme RAMART-LUCAS. — Loc. cit.

N'ayant eu, jusqu'à présent, à notre disposition que de faibles quantités de ce carbure, nous n'avons pas poussé plus loin son étude, sur laquelle nous nous proposons de revenir, ainsi d'ailleurs que sur celle de tous les carbures dont nous aurons plus loin l'occasion de parler.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la triméthylacétonaphtone β .

β Naphtyl 2. diméthyl 3. 3. butène 1.



Nous avons opéré dans les mêmes conditions que dans le cas de la triméthylacétonaphtone α et nous espérons obtenir des résultats analogues.

Nous avons constaté un échauffement très faible, mais suffisant néanmoins pour provoquer l'ébullition de l'éther. Après le traitement habituel, le résidu obtenu a été distillé sous pression réduite ; il s'est dégagé des traces de vapeur d'eau et le produit a passé presque intégralement, entre 170-178 sous 15 mm.

Après plusieurs rectifications, nous avons recueilli une huile bouillant à 170-172 sous 15 mm., point d'ébullition notablement inférieur à celui de la cétone correspondante ; le rendement a été presque quantitatif.

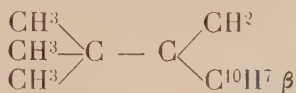
L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,1445 de substance ont dégagé 0 gr.,4831 de CO^2 et 0 gr.,1141 de H^2O .

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}$	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{O}$
C %/0.....	91,26	91,43	84,23
H %/0.....	8,78	8,57	8,77

Cette analyse, ainsi que le point d'ébullition du produit, nous ont conduit à admettre que le β naphtyl 2. dimé-

thyl 3. 3. butanol 2., qui a dû normalement se former, est doué d'une grande instabilité et s'est spontanément déshydraté en donnant le carbure éthylénique



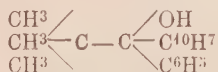
que nous avons finalement recueilli.

Le β naphthyl 2. diméthyl 3.3. butène 1. se présente donc sous la forme d'un liquide visqueux, à odeur faible, ne cristallisant pas, même dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de sodium, et décolorant à froid le brome et le permanganate de potassium.

Nous avons recommencé l'opération, en décomposant le dérivé organomagnésien à une température aussi basse que possible, et en rectifiant l'huile obtenue sous une pression aussi réduite que possible ; nous n'avons jamais pu isoler le β naphthyl 2. diméthyl 3.3. butanol 2., mais seulement son produit de déshydratation. Ce résultat est conforme à ceux obtenus par GRIGNARD en partant de l'acétylnaphtaline β .

Action du bromure de phénylmagnésium sur la triméthylacétonaphtone α .

Naphthyl 1. phényle 1. diméthyl 2.2. propanol 1.



16 gr. de bromure de phényle ont été dissous dans l'éther anhydre, et additionnés de 2 gr.,5 de magnésium ; après disparition complète du métal, nous avons fait tomber par petites portions, dans le mélange, 20 gr. de butyl (tert.) α naphthylcétone en solution dans de l'éther anhydre. La réaction a été peu vive, insuffisante même pour provoquer l'ébullition de l'éther. Après addition de

toute la cétone, nous avons chauffé 3 heures au bain-marie, puis décomposé et traité le produit comme de coutume.

Nous avons obtenu ainsi, sans qu'il ait été nécessaire de distiller, une masse butyreuse, peu colorée, qui s'est solidifiée par simple refroidissement à 0°, et que nous avons purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool ; nous avons finalement recueilli, à côté d'une faible quantité de butyl (tert.) α naphthylcétone n'ayant pas réagi, qui s'est accumulée dans les eaux-mères, environ 20 gr. d'un produit en cristaux blancs, fondant à 118-119.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr., 1497 de substance ont dégagé 0 gr., 4756 de CO² et 0 gr., 1057 de H²O.

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²² O
C %.....	86,55	86,89
H %.....	7,8	7,61

L' α naphthyl 1. phényl 1. diméthyl 2.2. propanol 1. se présente donc sous la forme de cristaux fondant à 118-119, solubles dans l'éther, le benzène et l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid. Chauffé à la pression ordinaire, il se déshydrate à une température voisine de 250°.

La fonction alcoolique ne peut y être mise en évidence par ses réactifs ordinaires : traité par le chlorure de benzoyle et la soude, il ne donne pas d'éther : il ne se combine pas non plus à l'isocyanate de phényle, pour former une phényluréthane.

Oxydation par l'acide chromique de l' α naphthol 1. phényl 1. diméthyl 2. 2. propanol 1.

Nous avons traité 6 gr. de cet alcool en solution acétique par 6 gr. d'acide chromique, exactement comme il a été dit à propos de l' α naphthyl 2. diméthyl 3.3. butanol 2 ;

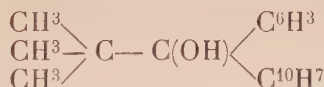
pendant la réaction, nous avons observé un dégagement d'anhydride carbonique.

L'opération terminée, nous avons étendu d'eau, épuisé à l'éther et décanté :

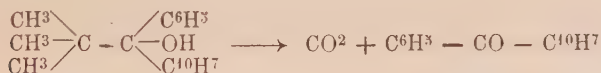
1° La liqueur alcaline, additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à acidité franche, n'a pas laissé déposer la moindre trace d'acide.

2° La solution étherée a été évaporée, et a laissé comme résidu une masse butyreuse, se solidifiant par refroidissement ; et fondant, après plusieurs recristallisations dans l'alcool, à 73-74 ; ce produit nous a donné une oxime fondant à 140, et a pu être identifié avec la phénylnaphtylcétone α .

L'oxydation de l' α naphtyl 1., phényl 1., diméthyl 2. 2., propanol 1. s'est donc produite avec formation d'anhydride carbonique et d' α naphtylphénylcétone. Ces résultats sont conformes à ceux que pouvait donner un carbinol de formule



l'oxydation s'étant portée uniquement sur le groupe pseudobutyle.



Déshydratation de l' α naphtyl 1. propanol 1. diméthyl 2.2. propanol 1.

Cet alcool a été chauffé trois heures au bain-marie avec le mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle, jusqu'à ce que le produit de la réaction fût devenu nettement brun ; puis l'on a abandonné le tout pendant quelques jours.

La solution, d'abord homogène, est devenue louche, puis s'est séparée en deux couches, dont l'inférieure, visqueuse, a fini par cristalliser.

Après traitement par l'eau et l'éther, nous avons recueilli un produit solide, qui a été purifié par plusieurs cristallisations dans la ligroïne, et a fondu finalement à 85.

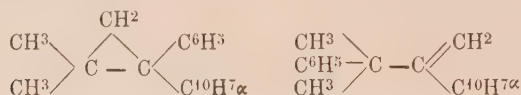
L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,0559 de substance ont dégagé 0 gr.,1891 de CO² et 0 gr.,0382 de H²O.

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²⁰
C %.....	92,25	92,62
H %.....	7,6	7,4

Le carbure obtenu se présente sous la forme de gros cristaux prismatiques, fondant à 85, solubles dans l'éther et le benzène, à peu près insolubles dans la ligroïne, décolorant le brome, et réduisant le permanganate de potassium à froid.

Ce carbure peut répondre à l'une des deux formules :



qui, toutes les deux, exigent que la déshydratation ait été précédée d'une migration moléculaire ; notre produit étant cristallisé, et ne devant vraisemblablement pas renfermer un mélange d'isomères, nous nous proposons de reprendre son étude, et de déterminer avec précision sa constitution.

Action du bromure de phénylmagnésium sur la butyl (tert.) naphtylacétone β .

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour l'obtention de l' α naphtyl 1. phényl 1. diméthyl 2. 2. propanol 1.

Nous avons observé un échauffement très faible, insuffisant pour provoquer l'ébullition de l'éther. Après le traitement habituel, le résidu obtenu n'a pas cristallisé et a

été distillé sous pression réduite. Il s'est dégagé une faible quantité de vapeur d'eau et nous avons recueilli ainsi 20 gr. d'une huile très visqueuse qui, après plusieurs rectifications, a passé intégralement entre 215-220, sous 20 mm. Le rendement a été presque quantitatif.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0 gr.,1362 de substance ont dégagé 0 gr.4609 de CO_2 et 0 gr.,0931 de H_2O .

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{26}$	Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}$
C %/.....	92,29	92,6	86,39
H %/.....	7,57	7,4	7,61

Cette analyse nous conduit à admettre que le β naphtyl 1. phényl 1. diméthyl 2.2. propanol 1., qui a dû normalement se former, est doué d'une grande instabilité, et s'est spontanément déshydraté, en donnant le carbure éthylénique correspondant, que nous avons finalement recueilli.

Ce carbure se présente sous la forme d'un liquide très visqueux, ne cristallisant pas, même dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de sodium ; il décolore le brome et réduit à froid le permanganate de potassium.

Vous avons recommencé l'opération, en décomposant le dérivé organomagnésien à une température aussi basse que possible, et en rectifiant l'huile obtenue sous une pression aussi réduite que possible ; nous n'avons jamais pu isoler le β naphtyl 1. phényl 1. diméthyl 2.2. propanol 1., mais seulement son produit de déshydratation.

En résumé, nous n'avons pu isoler aucun naphtylcarbinol β ces alcools se déshydratant spontanément, par suite de leur instabilité, et nos résultats sont conformes à ceux obtenus par GRIGNARD (1).

Nous sommes arrivé ainsi à une série de carbures sur la constitution desquels nous nous proposons de revenir dès que nous posséderons une quantité plus considérable de chacun d'eux.

(1) GRIGNARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, XXV, p. 497.

CONCLUSIONS.

Dans cette série de recherches, nous sommes arrivé aux résultats suivants :

PREMIÈRE PARTIE. — Nous avons préparé les méthyl-naphtylcétones α et β à l'état de pureté, et avec de bons rendements, en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur les naphtylbromures de magnésium.

Le naphtylbromure de magnésium β , inconnu jusqu'à ce jour, a été obtenu par nous, au moyen du magnésium activé de Baeyer.

Nous avons ensuite étendu cette méthode à la préparation de quelques homologues des acétylnaphtalines : nous avons constaté que le rendement augmente, au fur et à mesure que le point d'ébullition du chlorure d'acide employé est plus élevé, et que, pour un même chlorure d'acide, il est beaucoup plus élevé dans le cas de l'isomère α , que dans celui de l'isomère β .

DEUXIÈME PARTIE. — Nous avons fixé successivement, au moyen de l'amidure de sodium, sur la méthyl-naphtylcétone, un, deux et trois résidus alcooliques, et nous avons obtenu ainsi toute une série de cétones dont les premiers termes seuls avaient été déjà préparés par Rousset, par la méthode de Friedel et Crafts :

la méthylacétonaphtone α ou éthyl-naphtylcétone ;

l'éthylacétonaphtone α ou propyl-naphtylcétone ;

la diméthylacétonaphtone α ou isopropyl-naphtylcétone.

Nous avons décrit pour la première fois :

- la triméthylacétonaphtone σ et son oxime ;
- la diméthyléthylacétonaphtone α et son oxime ;
- la diméthylbenzylacétonaphtone α et son oxime ;
- la diméthylallylacétonaphtone α et son oxime

TROISIÈME PARTIE. — Nous avons fixé de même, au moyen de l'amidure de sodium, sur la méthylnaphtylcétone β , un, deux et trois résidus alcooliques ; nous avons obtenu ainsi par une méthode toute nouvelle :

- la méthylacétonaphtone β ou éthylnaphtylcétone ;
- l'éthylacétonaphtone β ou propylnaphtylcétone ;

La diméthylacétonaphtone β ou isopropylnaphtylcétone, déjà préparées par ROUSSET, et nous avons décrit pour la première fois :

- la triméthylacétonaphtone β , son picrate et son oxime ;
- la diméthyléthylacétonaphtone β et son oxime ;
- la diméthylbenzylacétonaphtone β et son oxime ;
- la diméthylallylacétonaphtone β et son oxime.

QUATRIÈME PARTIE. — Les trialcylacétonaphtones α et β ont été soumises à l'action de l'amidure de sodium ; dans tous les cas, nous avons observé une réaction de dédoublement.

Avec les trialcylacétonaphtones α , nous avons obtenu de la naphthaline et des amides trialcylacétiques, déjà préparés par MM. HALLER et BAUER (1) :

- l'amide triméthylacétique ;
- l'amide diméthyléthylacétique ;
- l'amide diméthylbenzylacétique.

Avec l' α allyldiméthylacétonaphtone α , nous avons isolé, à côté de la naphthaline, un produit azoté dont la nature a varié suivant les conditions de l'expérience : nous avons obtenu, tantôt un corps cyclique fondant à 92, identique à

(1) HALLER et BAUER, — Loc. cit.

celui dont MM. HALLER et BAUER (1) ont observé la formation dans l'action de l'amidure de sodium sur l'allyldiméthylacétophénone, tantôt une amide fondant à 86, que nous avons saponifiée et dont nous avons déterminé la constitution par oxydation de l'acide correspondant.

Nous avons décrit ainsi :

l'amide allyldiméthylacétique ;

l'acide allyldiméthylacétique.

Avec les triacétylacétonaphtones β , nous avons obtenu de l'amide β naphthoïque, qui a été d'ailleurs en partie saponifiée par la soude naissante, et des carbures gras.

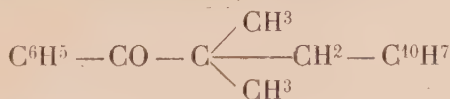
l'isobutane ou triméthylméthane ;

le méthyl 2. butane ou diméthyléthylméthane ;

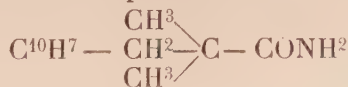
l'isobutylbenzène ou diméthylbenzylméthane ;

l'isopropylpropylène ou diméthylallylméthane.

CINQUIÈME PARTIE. — Nous avons préparé les deux diméthyl 1.1. benzoyl 1. naphtyl 2. éthane :



en fixant, sur la molécule d'isopropylphénylcétone, le résidu alcoolique $\text{CH}^2 - \text{C}^{10}\text{H}^7$, à poids moléculaire très élevé et nous avons soumis ces cétones à l'action de l'amidure de sodium. Nous espérons obtenir les amides



ou les acides $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}^2 \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}^3 \\ \text{---} \text{C} - \text{CO}^2\text{H} \\ \searrow \text{CH}^3 \end{array}$.

Malheureusement, les résultats n'ont pas répondu à notre attente.

(1) HALLER et BAUER. — Loc. cit.

Nous avons obtenu par une méthode nouvelle :
 l'alcool naphtoïque α $C^{10}H^7-CH^2OH$;
 l'alcool naphtoïque β $C^{10}H^7-CH^2OH$;
 et leurs éthers chlorhydriques $C^{10}H^7-CH^2CL$,
 déjà étudiés par BAMBERGER et ses élèves (1).

Et nous avons décrit pour la première fois :
 le diméthyl 1. 1. benzoyl 1. α naphtyl 2. éthane et son oxime ;
 le diméthyl 2. 2. benzoyl 1. β naphtyl 2. éthane et son oxime.

SIXIÈME PARTIE. — Nous avons fait réagir, sur l'isopropylphénylcétone sodée, les chlorurés de naphtoyle α et β , et nous avons obtenu, à côté des diméthylnaphtoylacé-

tophones $C^6H^5-CO-C \begin{array}{l} \swarrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{array} - CO - C^{10}H^7$, les éthers énoliques

correspondants, mais seules les formes cétoniques ont pu être isolées à l'état de pureté, et nous avons pu décrire seulement :

La diméthyl α naphtoylacétophénone ;

La diméthyl β naphtoylacétophénone.

SEPTIÈME PARTIE. — Nous avons condensé les butyl (tert.) naphtylcétones α et β avec quelques dérivés organomagnésiens, et nous avons constaté, ainsi que l'avait déjà observé GRIGNARD, en partant des acétylnaphtalines α et β , que seuls les α naphtylcarbinols tertiaires sont stables, et susceptibles de perdre une molécule d'eau, avec formation des carbures éthyléniques correspondants.

Quant aux β naphtylcarbinols tertiaires, ils ne sont pas stables dans les conditions de l'expérience, et se déshydratent spontanément au cours de leur formation, et l'on obtient directement le carbure éthylénique.

(1) BAMBERGER. — Loc. cit.

Nous avons préparé ainsi :

l' α naphtyl 2. diméthyl 3. 3. butanol 2 ;

l' α naphtyl 1. phényl 1. diméthyl 2. 2. propanol 1. ;

l' α naphtyl 2. diméthyl 3. 3. butène 1. ;

le β naphtyl 2. diméthyl 3. 3. butène 1. ;

et deux carbures provenant de la déshydratation des naphtyl 1. phényl 1. diméthyl 2. 2. propanols 1., dont nous n'avons pas déterminé la constitution, et sur lesquels nous nous proposons de revenir ultérieurement.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 novembre 1913.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 novembre 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Paul APPEL.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
Introduction	3
PREMIÈRE PARTIE. — Préparation des Methylnaphtylcé- tones α et β	II
II ^e — Sur quelques mono-di- et trialcoy- lacétonaphtones α	21
III ^e — Sur quelques mono-di- et trialcoy- lacétonaphtones β	35
IV ^e — Action de l'amidure de sodium sur les trialcoylacétonaphtones	47
V ^e — Sur quelques cétones isomères des benzyldiméthylacétonaph- tones : les diméthyl 1. 1. ben- zoyl 1. naphtyl 2. éthane	67
VI ^e — Sur quelques dicétones naphtalé- niques : les diméthylnaphtoy- lacétaphénones	77
VII ^e — Action des dérivés organomagné- siens sur les triméthylacéto- naphtones	83
Conclusions	95

SECONDE THÈSE.

Propositions données par la Faculté :

Influence de la longueur d'onde dans l'action
chimique des radiations ultraviolettes.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 novembre 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
L. LIARD.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 Novembre 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. APPELL.

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.
